

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى أسطبولي

معسكر

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

THESE de DOCTORAT en SCIENCES

Spécialité : Chimie

Intitulée

Elaboration d'un nouveau matériau semi-conducteur à base d'un polymère

Présentée par : ...Mr DAHO BOUABDELLAH

Le.....28...../....01.../2020.....

Devant le jury :

Président	YAHIAOUI Ahmed	Professeur	Université de Mascara
Examineur	REGUIG. B.Abdelkarim	Professeur	Université de Mascara
Examineur	BOUAZA.Amar	Professeur	Université de Tiaret
Examineur	BASSAID.Salah	MCA	Université de Tiaret
Encadreur	DEHBL.Abdelkader	Professeur	Université de Tiaret
Co-encadreur	BELFEDAL.Abdelkader	Professeur	Université de Mascara

Remerciements

Ce travail de doctorat a été réalisé au sein du laboratoire de génie physique université IBN KHALDOUN de TIARET.

Je remercie **ALLAH** en premier lieu, qu'il soit loué pour m'avoir donné la force et la patience nécessaires pour accomplir ce travail.

Je voudrais également remercier Pr **DEHBI .A** et Pr **BELFEDAL.A** pour leurs encadrements. Ils m'ont permis de réaliser cette thèse dans de bonnes conditions, dans un environnement scientifique de qualité, et pour les conseils avisés et de leurs écoutes.

Je tiens à remercier aussi tous les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail, Mr **YAHIAOUI .Ahmed** professeur à l'université de **MASCARA**, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en me faisant l'honneur de présider le jury .

Mes sincères remerciements vont également à monsieur **Mr. K.REGUIG BENDOUKHA ABDELKARIM**. Professeur à l'Université de **MASCARA**, Monsieur **BOUZA.AMAR** Professeur à l'Université de **TIARET**, et monsieur **SALAH. BASSAID** Maitre de Conférence à l'Université de **TIARET** pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse mes remerciements au membres de laboratoire de chimie, mes collègues de la faculté de sciences de la matière, et ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail, pour n'oublier personne : **Merci!!!!!!!!!!!!** à tous ceux qui ont partagé avec moi un moment de travail ou de détente

Résumé

Notre travail consiste à élaborer des matériaux semi-conducteurs à base de polymères conducteurs solubles, pour cela nous avons choisi les familles des dérivés de la polyaniline et les dérivés du polythiophène en raison de leurs stabilités et leurs intéressantes propriétés électriques, optiques et électrochimiques. Cependant, leur faible solubilité dans les solvants organiques usuels limite beaucoup leur mise en œuvre à grande échelle. Afin de pallier à ce problème, nous avons synthétisé deux matériaux, le premier est le poly(m-aminophénol) PMAP portant un substituant -OH en position 3 sur la chaîne principale de l'aniline ce qui a permis de le dissoudre dans plusieurs solvants organiques, le deuxième matériau est un copolymère à base de polythiophène le poly(thiophene-co-4-methoxybenzaldehyde) PTMB. Ces deux matériaux qui sont synthétisés par voie chimique sont caractérisés par des méthodes spectroscopiques d'analyse (UV, IR, RMN et DRX). L'étude des propriétés optiques, électriques et la détermination des gap optique des différents polymères dopés par FeCl₃, FeCl₂, et I₂ nous donne une idée sur le comportement redox de ces matériaux . les résultats obtenus montrent que le gap optique du polymère PMAP augmente avec le dopant réducteur FeCl₂ (3,6 eV), et diminue avec les dopants oxydants tel que l'iode (Eg=2,68 eV), et le chlorure ferrique FeCl₃ (Eg=2,6 eV). L'étude du dopage des polymères de PTMB et les polymères dopés avec FeCl₃ et I₂, montre que l'énergie du gap optique pour le PTMB est de l'ordre 1,7 eV, diminue à 1,55 eV pour le PTMB dopé FeCl₃avec et diminue jusqu'à 1,54 eV pour le PTMB dopé avec I₂. Les valeurs des énergies de gap obtenues à partir de données électrochimiques par voltamétrie cyclique (PTMB (2,48 eV), PTMB dopé FeCl₃ (1,5 eV), et PTMB dopé I₂ (2,22 eV) sont supérieures à celles calculées à partir des spectres d'absorption UV / Vis. Les conductivités électriques sont améliorées après dopage avec le FeCl₃ et I₂, de 2,85 10⁻⁵S m⁻¹ pour le PTMB à 1,5 10⁻⁵S m⁻¹ pour PTMB dopé I₂, jusqu'à 5,5 10⁻⁴S m⁻¹ pour PTMB dopé FeCl₃. La stabilité thermique de PTMB augmente avec le dopage et, l'analyse par DRX montre que les polymères dopés présentent un comportement amorphe avec des diminutions des intensités du pic caractéristique.

Mots clés: poly(m-aminophénol), poly(thiophene-p-méthoxybenzaldéhyde), dopage, FeCl₃, I₂

Abstract

Our work consists of developing semiconductor materials based on soluble conductive polymers, for this we have chosen the families of polyaniline derivatives and polythiophene derivatives because of their stability and their interesting electrical, optical and electrochemical properties. However, their low solubility in the usual organic solvents greatly limits their implementation on a large scale. In order to overcome this problem, two materials have been synthesized, the first is poly (m-aminophenol) PMAP bearing a substituent -OH in position 3 on the main chain of aniline, which has allowed it to be dissolved in several solvents. organic, the second material is a polythiophene-based copolymer poly (thiophene-co-4-methoxybenzaldehyde) PTMB. These two materials, which are synthesized chemically, are characterized by spectroscopic methods of analysis (UV, IR, NMR and DRX). The study of the optical and electrical properties and the determination of the optical gap of FeCl₃, FeCl₂, and I₂-doped polymers give us an idea of the redox behavior of these materials. the results obtained show that the optical gap of the polymer PMAP increases with the reducing dopant FeCl₂ (3.6 eV), and decreases with oxidizing dopants such as iodine (E_g = 2.68eV), and ferric chloride FeCl₃ (E_g = 2.6). The study of the doping of PTMB polymers and the polymers doped with FeCl₃ and I₂, shows that the optical gap energy for the PTMB is of the order of 1.7 eV, decreasing to 1.54 eV for the PTMB doped with I₂ and decreases to 1.55 eV for PTMB doped with FeCl₃. The values of the gap energies obtained from electrochemical data by cyclic voltammetry (PTMB (2.48 eV), FeCl₃ doped PTMB (1.5 eV), and I₂ doped PTMB (2.22 eV)) are higher than those calculated at from the UV / Vis absorption spectrum. The electrical conductivities are improved after doping with FeCl₃ and I₂, from 2.85 10⁻⁵S m⁻¹ for undoped PTMB, to 1.5 10⁻⁵S m⁻¹ for PTMB doped with I₂, up to 5.5 10⁻⁴ Sm⁻¹ for PTMB doped with FeCl₃. Thermal stability of PTMB increases with doping, and XRD analysis shows that the doped polymers exhibit amorphous behavior with decreases in peak intensity characteristic.

Key words: poly (m-aminophenol), poly (thiophen-p-methoxybenzaldehyde), doping, FeCl₃, I₂

ملخص

يتكون عملنا من تطوير مواد أشباه الموصلات على أساس البوليمرات الموصلة القابلة للذوبان ، ولهذا قمنا باختيار عائلات مشتقات بوليانيلين ومشتقات البوليثيون بسبب ثباتها وخصائصها الكهربائية والبصرية والكهربائية المثيرة للاهتمام. ومع ذلك ، فإن قابليتها المنخفضة للذوبان في المذيبات العضوية المعتادة تحد بشكل كبير من تنفيذها على نطاق واسع. من أجل التغلب على هذه المشكلة ، تم تصنيع مادتين ، الأولى هي بولي (م - أمينوفينول PMAP) (الذي يحمل بدائل -OH في الموضع 3 على السلسلة الرئيسية من الأنيلين ، مما سمح بحله في عدة مذيبات. العضوية ، والمواد الثانية هي بولي كوبوليمر بولي أساس الثيوفين (ثيوفين-كو-4-ميثوكسي بنزالديهايد PTMB) (تتميز هاتان المادتان ، اللتان تم تصنيعهما كيميائياً ، بطرق التحليل الطيفي (UV ، IR ، NMR و DRX). إن دراسة الخواص البصرية والكهربائية وتحديد الفجوة البصرية للبوليمرات $FeCl_2$ و $FeCl_3$ و I_2 تعطينا فكرة عن سلوك الأكسدة والاختزال في هذه المواد. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن الفجوة الضوئية للبوليمر PMAP تزداد مع انخفاض $FeCl_2$ المنشط ($E_g=3.6eV$) ، وينخفض مع المنشطات المؤكسدة مثل اليود (على سبيل المثال $E_g=2.68eV$ ، وكلوريد الحديدك $FeCl_3$) على سبيل المثال $E_g=2.6$. تبين دراسة تعاطي المنشطات من بوليمرات PTMB والبوليمرات المخدرة باستخدام $FeCl_3$ و I_2 ، أن طاقة الفجوة الضوئية لـ PTMB تتراوح بين $1.7 eV$ ، وتقل إلى $1.54 eV$ لـ PTMB مخدرة بـ I_2 وتنخفض إلى $1.55 eV$ لـ PTMB المنشط مع $FeCl_3$. إن قيم طاقات الفجوة التي تم الحصول عليها من البيانات الكهروكيميائية بواسطة قياس الجهد الدوري (PTMB ($2.48 eV$)) ، و PTMB المنشط $FeCl_3$ ، و PTMB المنشط ($2.22 eV$) I_2 أعلى من تلك المحسوبة من طيف الامتصاص UV / Vis . يتم تحسين التوصيلات الكهربائية بعد تناول المنشطات باستخدام $FeCl_3$ و I_2 ، من $10^{-5} S m^{-1}$ لـ PTMB غير المنشط ، إلى $10^{-4} S m^{-1}$ لـ PTMB المنشط بـ $FeCl_3$. يزداد الاستقرار الحراري لـ PTMB مع المنشطات ، ويظهر تحليل XRD أن البوليمرات المخدرة تظهر سلوكاً غير متبلور مع انخفاض في خصائص كثافة الذروة.

الكلمات المفتاحية: بولي (م-أمينوفينول) ، بولي (ثيوفين-ميثوكسي بنزالديهايد) ، المنشطات ، $FeCl_3$ ، I_2

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1: La conductivité électrique à température ambiante de quelques types de matériaux

Figure I.2 : Les semiconducteurs extrinsèques type N

Figure. I.3. Les semiconducteurs extrinsèques type P

Figure I.4 : Les effets du rayonnement sur les différents matériaux.

Figure I.5 : Le spectre des rayonnements électromagnétiques

Figure I.6 : Les différents types d'absorption

Figure I.7 : Les différents types d'émission spontanée

Figure I.8 : L'indice de réfraction d'un matériau

Figure I.9 : Les propriétés optiques des semiconducteurs et leurs applications.

Figure I.10 : Polymères conducteurs historiquement les plus étudiés

Figure I.11: Diagramme des orbitales moléculaires (π) du polyacétylène et de ses composés

Figure I.12 : Modèle de conduction des métaux selon la théorie des bandes. BV et BC.

Figure I.13 : Schéma explicatif de la théorie des bandes d'énergie pour des matériaux .

Figure I.14: Comparaison entre dopage de type p de matériaux inorganiques et polymères π -conjugués

Figure I.15: Formation de solitons par dopage de type p du poly(acétylène) .

Figure I.16: Formation d'un polaron puis d'un bipolaron par dopage du poly(thiophène) .

Figure I.17 : Réactions réversibles de dopage-dédopage de type «p »et «n» du poly(thiophène)

Figure I.18: Conductivité électronique des différentes familles de PCEs entre l'état dopé et l'état neutre (isolant), ainsi que de quelques composés métalliques ou minéraux..

Figure I.19 : Processus de dopage d'un polymère conducteur : (a) polymère conjugué non dopé (b) polymère conjugué dopé ; sel conducteur (polymère chargé + dopant.

Figure I.20: différentes contribution intervenant sur la largeur du gap dans les systèmes polyaromatique.

Figure I.21: Cellules photovoltaïques souples réalisées par Sariciftci *et al* .

Figure I.22: Ecran polychrome tout polymère à base de OLED réalisé par Philips Electronics

Figure I.23: Principales applications des polymères conducteurs.

Chapitre II

Figure II.1 : Structure de l'aniline

Figure II.2 : Réaction de la polymérisation de l'aniline.

Figure II.2 : Mécanisme de polymérisation de l'aniline.

Figure II.3: Diffractogramme RX de la PANI-ES.

Figure II.4 : Thermogramme DSC de la PANI ES.

Figure II.5: Diagramme ATG de la PANI -ES.

Figure II.6: Spectre UV de l'aniline

Figure II.7 : Spectre UV-visible de la PANI- ES

Figure II.8 : l'énergie du gap déterminée par extrapolation linéaire pour le PANI ES à température ambiante.

Figure II.9 : Spectre IR de l'aniline.

Figure II.10: Spectre IR de la PANI-ES.

Figure II.11 : Mécanisme de préparation de la PANI-EB.

Figure II.12: Diffractogramme RX de la PANI- EB.

Figure II.13: Diagramme ATG de la PANI -EB.

Figure II.14 : Spectre UV-visible de la PANI- **EB**

Figure II.15 : l'énergie du gap déterminée par extrapolation linéaire pour le PANI ES à température ambiante.

Figure II 14. Structure de m-aminophénol

Figure II.15 : Mécanisme de polymérisation de poly(m-aminophénol)

Figure II.16: spectre UV-Visible de PMAP dans le DMSO.

Figure II.17: Energie de gap de la PMAP déterminée à température ambiante

Figure II.18 : Spectre IR de la PMAP

Figure II 19 : Diffractogramme RX de la PMAP .

Chapitre III

Figure III.1 : Mécanisme réactionnel de polymérisation du polythiophène

Figure III.2 : Spectre Infrarouge de polythiophène.

Figure III.3 : Thermogramme DSC du PTh.

Figure III.4 : Diffractogramme RX du polythiophène

Figure III.5 : Variation de la transmittance et l'absorbance en fonction de la longueur d'onde

Figure III 6 : Energie de gap du polythiophène

Figure III.7 : Structure de poly (p-méthoxybenzaldéhyde/thiophène)

Figure III.7 : Spectre IR du PTMB

Figure III.8 : Spectre UV-Visible PTMB

Figure. III.9: L'énergie de gap de PTMB déterminée à température ambiante.

Figure III.10: Spectre RMN ^1H de PTMB non dopé dans CDCl_3

Figure III.11: Spectre RMN ^{13}C de PTMB dans CDCl_3

Figure III.12: Analyse thermogravimétrique TGA de PTMB.

Figure III.13 : Diffractogramme RX du PTMB

Figure III.14 : Configuration de la cellule électrochimique:

Figure. III.15a: Voltamétrie cyclique de PTMB dans une solution de 10-1 M $\text{N}(\text{Bu})_4\text{BF}_4$ dans l'acétonitrile, vitesse de balayage 50 mV/ ($E_c = 0.2\text{V}$ et $E_a = 1.4\text{V}$).

Figure. III.15b : Voltamétrie cyclique de PPMB dans une solution de 10-1 M $\text{N}(\text{Bu})_4\text{BF}_4$ dans l'acétonitrile, vitesse de balayage 50 mV/ ($E_c = -1.9\text{V}$ et $E_a = -0.4\text{V}$).

Figure. IV.III: Oxydation (a) et réduction (b) d'une molécule organique.

Figure III.17. logarithme de la conductivité électrique de PTMB en fonction de l'inverse de la température

Chapitre IV

Figure IV.1 : Spectre UV-visible du PMAP dopé avec (FeCl_2)

Figure. IV.2 : L'énergie de gap du PMAP dopé avec FeCl_2 déterminée à température ambiante.

Figure .IV.3: Spectre UV-Visible de PMAP dope avec I_2

Figure.IV4 : L'énergie de gap optique du PMAP dopé avec I_2 .

Figure .IV.5: Spectre UV-Visible de PMAP dope avec FeCl_3

Figure.IV6 : L'énergie de gap optique du PMAP dopé avec FeCl_3 .

Figure .IV7.: Spectre UV-Visible de PTMB dope avec FeCl_3

Figure. IV8: l'énergie de gap de PTMB dopé avec FeCl_3 déterminée à température ambiante.

Figure .IV.9: Spectre UV-Visible de PTMB dope avec I_2

Figure. IV10: l'énergie de gap de PTMB dopé avec I_2 déterminée à température ambiante.

Figure IV11: Analyse thermogravimétrique (ATG) de PTMB non dopé, PTMB dopé FeCl_3 et PTMB dopé I_2 .

Figure IV12 : Diffractogrammes RX du PTMB , PTMB dopé FeCl_3 , et PTMB dopé I_2

Figure. IV13: Voltamétrie cyclique de PTMB dopé avec FeCl_3 dans une solution de 10^{-1} M $\text{N}(\text{Bu})_4\text{BF}_4$ dans l'acétonitrile, vitesse de balayage 100 mV/ ($E_c = 0.4\text{V}$ et $E_a = 1.6\text{V}$).

Figure. IV14 : Voltamétrie cyclique de PTMB dopé avec FeCl_3 dans une solution de 10^{-1} M $\text{N}(\text{Bu})_4\text{BF}_4$ dans l'acétonitrile, vitesse de balayage 50 mV/ ($E_c = -1.8\text{V}$ et $E_a = 0\text{V}$).

Figure. IV15 : Voltamétrie cyclique de PTMB dopé I_2 dans une solution de 10^{-1} M $\text{N}(\text{Bu})_4\text{BF}_4$ dans l'acétonitrile, vitesse de balayage 50 mV/ ($E_c = 0\text{V}$ et $E_a = 1.8\text{V}$).

Figure. IV16: Voltamétrie cyclique de PTMB dopé I_2 dans une solution de 10^{-1} M $\text{N}(\text{Bu})_4\text{BF}_4$ dans l'acétonitrile, vitesse de balayage 50 mV/ ($E_c = -1.8\text{V}$ et $E_a = 0\text{V}$).

Figure IV.17. Logarithme de la conductivité électrique de PTMB / FeCl_3 en fonction de l'inverse de la température

Figure IV.18. Logarithme de la conductivité électrique de PTMB dopé I_2 en fonction de l'inverse de la température

Figure IV19: Le logarithme de la conductivité électrique de (PTMB , PTMB/ FeCl_3 et PTMB / I_2) en fonction de l'inverse de la température

Liste des tableaux

Tableau I.1. Les agents de dopages et les espèces actives

Tableau II.1 : Les propriétés physicochimiques de l'aniline

Tableau II.1 : Les propriétés physicochimiques du m-Aminophénol

Tableau III.1 : Attribution des principaux pics du spectre infrarouge du PTh.

Tableau IV.1 : Les valeurs des E_g^{CV} et E_g^{OPT} des polymères PTMB, PTMB dopé $FeCl_3$, PTMB dopé I_2

Tableau IV.2: Les propriétés électriques de PTMB, PTMB dopé $FeCl_3$ et PTMB dopé I_2 .

Liste des abréviations

ATG : Analyse Thermogravimétrique

CE : Contre-Electrode

DRX : Diffraction des Rayons X

DSC : (Differential Scanning Calorimetry) Analyse Différentielle Calorimétrique à Balayage

ECS : Electrode au Calomel saturé

ER : Electrode de Référence

ET : Electrode de Travail

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital **orbitale moléculaire occupée** de plus **haute** énergie

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital '**orbitale moléculaire vacante** de plus basse énergie.

IRTF : Infra-Rouge à Transformée de Fourier

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

OLED : (Organic Light-Emitting Diode) Diode Organique Electroluminescente

PCE : Polymère Conducteur Electrique

PCI : Polymère Conducteur Ionique

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

CV : Voltamétrie Cyclique

PA : polyacétylène

PMAP : poly(4-aminophénol)

PTMB : poly (thiophène-co- p-méthoxybenzaldéhyde)

PANI-ES: Polyaniline émeraldine sel

PANI-EB: Polyaniline émeraldine base

Liste des symboles

σ : Conductivité électrique (S/m)

ν : Nombre d'onde (cm^{-1})

E_g : Energie de la bande interdite (eV)

I : Courant électrique (A)

R : Résistance électrique (Ω)

T_c : Température de cristallisation ($^{\circ}\text{C}$)

T_f : Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)

T_g : Température de transition vitreuse ($^{\circ}\text{C}$)

E : Potentiel appliqué (V)

v : Vitesse de balayage (V/s)

δ : déplacement chimique

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	
I.A.Généralités sur les semiconducteurs.....	4
I.A.1.Introduction.....	4
I.A.2.La notion des semiconducteurs.....	4
I.A.3. Les propriétés électriques des semiconducteurs.....	4
I.A.4. Les différents types de semiconducteurs.....	5
a. Les semiconducteurs intrinsèques.....	5
b. Les semiconducteurs extrinsèques.....	5
b.1. Les semiconducteurs extrinsèques dopés n.....	5
b.2.Les semiconducteurs extrinsèques dopés P.....	6
I.A.5. Les propriétés optiques des semiconducteurs.....	7
I.A.6. L'interaction rayonnement-matière.....	7
I.A.6.1.Absorption fondamentale.....	8
I.A.6.2.Émission spontanée.....	9
I.A.6.3.Émission stimulée.....	9
I.A.6.4. L'indice de réfraction.....	10
I.A.7. Les propriétés diélectriques des semiconducteurs.....	10
I.A.8. Quelques applications des propriétés des semiconducteurs.....	11
I.A.8.1. Les applications en électronique.....	11
I.A.8.2. Les applications optoélectroniques.....	11
I.B. Les polymères conducteurs.....	13
I.B.1.Types de polymères conducteurs.....	13
I.B.2. Structure électronique et dopage des polymères π -conjugués.....	14
I.B.2.1. Structure électronique à l'état non dopé.....	14
I.B.3.Conduction électronique des polymères organiques conducteurs.....	15
I.B.4. Dopage des polymères π -conjugués.....	17
I.B.5.Techniques du dopage.....	21
I.B.5.1.Dopage gazeux.....	21
I.B.5.2.Dopage en solution.....	21
I.B.5.3.Auto-dopage.....	21
I.B.5.4.Dopage par échange d'ions.....	21
I.B.5.5.Dopage chimique.....	22
I.B.5.6.Dopage électrochimique.....	22
I.B.5.7. Les types des agents de dopage.....	22
I.B.5.8.Influence du dopage sur la conductivité.....	23
I.B.5.9. Contrôle du gap.....	23
I.B.6. Application des polymères conducteurs.....	24

Chapitre II : Synthèse et caractérisation du poly(3-aminophénol)

II.A. La polyaniline	30
II.A.1. Synthèses de la polyaniline.....	30
II.A.1.1.Mode opératoire	31
II.A.1.2.Purification.....	31
II.A.1.3.Mécanisme de la polymérisation de l'aniline	31
II.A.1.3.Le rendement de la réaction.....	33
II.A.2. Méthode de caractérisation de la polyaniline	33
II.A.2.1. Caractérisation Par DRX	34
II.A.2.2. Caractérisation Par DSC	35
II.A.2.3.Analyse gravimétrique différentielle (ATG)	36
II.A.2.4. Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible.....	38
II.A.2.5. Détermination de l'énergie de gap.....	39
II.A.2.6.Par spectroscopie IR	40
II.A.3. Synthèse de la polyaniline dédopée PANI EB	41
II.A.3.1. Caractérisation de la PANI-EB	42
II.A.3.1.1 Par DRX.....	42
II.A.3.1.2. Caractérisation thermique par ATG.....	43
II.A.3.1.1 Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible	44
II.A.3.1.2. Détermination de l'énergie de gap	44
II.A.4. Solubilité.....	45
II.B. Le poly(m-aminophénol)	46
II.B.1.Synthèse de poly(m-aminophénol)	46
II.B.1.1 Matières premières le monomère(meta-aminophénol)	47
II.B.1.2 Propriétés physico-chimiques de m-aminophénol	47
II.B.1.3 protocole de Synthèse du poly(m-aminophénol)	47
II.B.1.4.Purification	48
II.B.1.5 Mécanisme de polymérisation de poly(4-aminophénol).....	48
II.B.1.6 Le rendement de la réaction	49
II.B.2.Caractérisation de Poly(m-aminophénol)	49
II.B.2.1. Caractérisation par Spectroscopie UV-Visible	49
II.B.2.2.Détermination du gap optique du Poly(meta-aminophénol).....	50
II.B.2.3. Caractérisation par Spectroscopie Infra-Rouge	51
II.B.2.4.Caractérisation morphologique par DRX.....	52
II.C.Conclusion	53

Chapitre III : Synthèse et caractérisation du poly(thiophene-co-p-méthoxybenzaldéhyde)

III.A. Introduction	56
---------------------------	----

III.B. Synthèse et caractérisation de polythiophène	56
III.B.1. Synthèse de polythiophène	56
III.B.1.1 Mécanisme réactionnel	57
III.B.1.2 Le rendement de la réaction.....	57
III.B.2 Caractérisations du polythiophène	57
III.B.2.1 Caractérisation par spectroscopie Infrarouge	58
III.B.2.2 Caractérisation thermique.....	59
III.B.2.2.1 Caractérisation par la DSC	59
III.B.2.3. Caractérisation morphologique.....	60
III.B.2.3.1 Caractérisation par DRX.....	60
III.B.2.4 Caractérisation par UV-visible	61
III.B.2.5. Détermination de l'énergie de gap.....	61
III.C. Synthèse et caractérisation de poly(p-méthoxybenzaldéhyde/thiophène)	62
III.C.1. Synthèse de polymère PTMB.....	62
III.C.2. Caractérisation du polymère PTMB.....	63
III.C.2.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	63
III.C.2.2. Caractérisation par UV-visible	64
III.C.2.3. Calcul d'énergie du gap	65
III.C.2.4. Caractérisation par RMN H^1	65
III.C.2.5. Caractérisation par RMN ^{13}C	66
III.C.2.6. Caractérisation thermique par thermogravimétrie ATG	67
III.C.2.7 Caractérisation par DRX.....	68
III.C.2.8. Analyse par voltamétrie cyclique	68
III.C.2.9. Mesure de l'énergie de gap E_g	70
III.C.2.10. Mesure de la conductivité électrique	71
III.D. Conclusion.....	73

Chapitre IV : Etude de dopage de PMAP et de PTMB

IV.A. Introduction	75
IV. B. Etude de dopage du Poly(meta-aminophénol)	75
IV.B.1. Dopage de PMAP avec ($FeCl_2$)	75
IV.B.1.1. Détermination du gap optique	76
IV.B.2. Dopage de PMAP avec (I_2).....	77
IV.B.2.1. Détermination du gap optique	78
IV.B.3. Dopage de PMAP avec $FeCl_3$	79
IV.B.3.1. Gap optique du polymère PMAP dopé $FeCl_3$	79
IV.B.4. Résultats et discussions	80
IV. C. Etude de dopage du Poly(thiophene/p-méthoxybenzaldéhyde).....	81

IV.C.1. Etude de dopage de PTMB avec FeCl_3	81
IV.C.1.1. Détermination du gap optique	82
IV.C.2 Dopage de PTMB par I_2	83
IV.C.2.1. Détermination du gap optique	84
IV.C.3 Etudes des propriétés thermiques	84
IV.C.4. Etudes des propriétés morphologiques	85
IV.C.5. Etude de dopage de PTMB dopé FeCl_3 par CV	86
IV.C.5.1 Principe de la voltampérométrie	86
IV.C.5.2. Conditions expérimentales	86
IV.C.6. Etude de dopage de PTMB dopé avec I_2 par CV	88
IV.C.7 .Résultats et discussions	89
IV.C.8. Etude des propriétés électrique par impédance complexe	90
IV.C.9. Résultats et discussions	92
IV.D. Conclusion	94
Conclusion générale	96

Introduction générale

Introduction générale

L'électronique organique est un domaine dans lequel la chimie organique est mise en oeuvre au service de l'électronique, elle est l'objet d'une intense activité de recherche afin d'élaborer de nouveaux semi-conducteurs organiques et de les mettre en oeuvre au sein de transistors à effet de champs, de diodes électroluminescentes ou de cellules photovoltaïques. L'électronique organique permet d'envisager de nouvelles applications aux dispositifs électroniques, notamment pour sa flexibilité. Les écrans souples, les diodes électroluminescentes organiques, la photovoltaïque organique, sont autant de domaines d'application de l'électronique organique.

En 1977, Heeger, MacDiarmid, Shirakawa et leurs collaborateurs découvrent que la conductivité des films auto-supportés de *trans*-poly(acétylène) peut être augmentée de plusieurs ordres de grandeur après exposition à des vapeurs d'halogènes [1-2] et élucident les mécanismes de dopage par oxydo-réduction. Cette découverte majeure marque le début des 'métaux synthétiques' et est récompensée en 2000 par le prix Nobel de Chimie [3-5]. Depuis lors, de nombreux polymères π -conjugués, conducteurs et semi-conducteurs électroniques, ont été découverts et étudiés. Ils constituent une grande famille de composés macromoléculaires qui combinent à la fois certaines propriétés de transport de charge des matériaux conducteurs et semi-conducteurs conventionnels, et les avantages des polymères (faible densité, mise en oeuvre aisée, dans certains cas de bonnes propriétés mécaniques...) donnant lieu à de nombreuses applications en tant que conducteurs ou semi-conducteurs électroniques, notamment dans le domaine émergent de l'électronique plastique [6].

Depuis une vingtaine d'années, les polymères conducteurs électroniques sont l'objet de nombreuses études, étant donné leur aptitude à passer réversiblement d'un état isolant à un état conducteur, associé aussi dans la plupart des cas à une transition optique. Ainsi les applications possibles sont nombreuses : ils peuvent être utilisés comme semi-conducteurs organiques, matériaux électroluminescents, revêtements pour le blindage magnétique, matières actives de stockage d'énergie, dispositifs électrochromes, senseurs, (batteries et piles au lithium), la protection des métaux contre la corrosion, l'électrocatalyse et dans la fabrication des composants électroniques [7-9] ...

Parmi les polymères organiques conducteurs conjugués les plus utilisés en raison de leurs faible coût de synthèse, de leurs dopage réversible, de ses bonne stabilité à l'air ainsi que de ses bonnes propriétés de conduction électronique nous pouvons citer, le polythiophène, la polyaniline, ces polymères sont synthésés par électro-oxydation des monomères

correspondant. Une conséquence importante de cette structure π -conjuguée, qui induit une rigidité significative de la chaîne, est que les polymères π -conjugués non substitués sont dans leur grande majorité insolubles et infusibles. Ces caractéristiques ont non seulement, dans un premier temps, beaucoup limité leur étude par les techniques de caractérisations qui nécessitaient une mise en solution, mais aussi retardé leurs applications technologiques. Aussi de nombreuses modifications chimiques comme la fonctionnalisation par des groupements solubilisants ou la formation de copolymères ont permis d'améliorer la solubilité, les possibilités de mise en oeuvre, la structure et les propriétés de transport électronique.

Afin de pallier à ce problème, nous avons synthétisé deux matériaux, un est dérivé de la polyaniline, le poly(m-aminophénol) PMAP, ce matériau possède dans sa structure des groupes hydroxyles afin de remédier à des problèmes de solubilité que présentent la polyaniline, sans pour autant modifier de façon significative la structure recherchée de la polyaniline, et l'autre est un copolymère de thiophène et de para-méthoxybenzaldéhyde. PTMB, Ainsi une étude sera faite sur les propriétés optiques de ces deux matériaux après dopage effectuer selon des réactions d'oxydoréduction par FeCl_2 , I_2 et FeCl_3 pour le PMAP et FeCl_3 , I_2 pour le PTMB afin de mieux comprendre le comportement redox de ces polymères.

Les matériaux obtenus seront caractérisés par les méthodes spectroscopiques (IR, UV, RMN), la DRX, la thermogravimétrie et la voltampérométrie cyclique.

Cette thèse est divisé en quatre chapitres: Le premier chapitre porte sur une étude bibliographique des matériaux semi-conducteurs, les polymères organiques conducteurs conjugués, les méthodes de synthèse, leurs dopage et le mécanisme de conduction est traité en détail, ainsi que leurs applications. Le second chapitre est consacré à la synthèse et la caractérisation de poly(m-aminophénol). La synthèse du polythiophène et son dérivé le poly(thiophène-co-p-méthoxybenzaldéhyde) seront présentées dans le troisième chapitre. Le quatrième chapitre présente l'étude de dopage des polymères synthétisés par les dopants (FeCl_2 , I_2 , FeCl_3). Enfin, dans la conclusion générale, nous faisons le bilan des résultats obtenus dans ce travail expérimental.

Références:

- [1] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers : halogen derivatives of polyacetylene, CH_x, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 16, 578, (1977).
- [2] C. K. Chiang, C.R. Fincher, Y.M. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1098, (1977).
- [3] A.J. Heeger, Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 2591, (2001).
- [4] A.G. Mac Diarmid, 'Synthetic Metals': A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 2581, (2001).
- [5] H. Shirakawa, The Discovery of Polyacetylene Film : The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 2574, (2001).
- [6] S. R. Forrest, The path to ubiquitous and low-cost organic, electronic appliances on plastic, *Nature*, 428, 911 (2004).
- [7] Zhung Li, Wenbin Zhang and Shaojun Dong, *J. Electroanal. Chem*; 317 (1991) 109-116.
- [8] L. M. Peter, K. G. U. Wijyantha, *Electrochimica Acta*. 45 (2000) 4543-4551.
- [9] LinNiu, Qi uhong Li, Fenghua Wei, Suxiang Wu, Penpeng liu, Xiaoli Cao, *Journal of Electroanalytical Chemistry*; 578 (2005) 331-337.

Chapitre I

Etude bibliographique

Dans ce chapitre nous présentons les matériaux semi-conducteurs, plus particulièrement les polymères semi-conducteurs, en se focalisant sur les notions de conjugaison, leurs mécanisme de conduction, le dopage chimique, et leurs principales applications.

I.A.Généralités sur les semiconducteurs

I.A.1.Introduction

Le silicium fut découvert en 1824 par J.J. Berzelius à Stockholm, en Suède. C'est, après le carbone, l'élément le plus abondant de la terre, Le germanium est découvert par le savant allemand Clemens Winkler en 1886, il peut être trouvé dans beaucoup d'endroits, mais en concentrations faibles.

Actuellement les technologies de circuits intégrés utilisent encore le silicium et le germanium comme matériau semiconducteur de base de largeur de bande interdite moyenne s'adaptant aux contraintes imposées par les applications à des températures normales, soit de 0 à 100°C. La performance de ces technologies se dégrade progressivement à de plus hautes températures. [1]

I.A.2.La notion des semiconducteurs

Les semi-conducteurs sont des éléments qui jouent le rôle de conducteurs ou d'isolateurs sélectivement, en fonction des conditions externes auxquelles ils sont soumis, tels que la température, la pression, le rayonnement et les champs magnétiques ou électriques.

Dans le tableau périodique sont présents 14 éléments semi-conducteurs, parmi lesquels le silicium, le germanium, le sélénium, le cadmium, l'aluminium, le gallium, le bore, l'indium et le carbone. Les semi-conducteurs sont des solides cristallins avec une conductivité électrique moyenne, ils peuvent donc être utilisés de manière double comme conducteur et isolant.

I.A.3. Les propriétés électriques des semiconducteurs

La conductivité des semiconducteurs est entre celle des métaux et celle des isolants se comportant comme des isolants au zéro absolu, conduisant de l'électricité de façon limitée à température ambiante comme le montre la figure I1. Leurs caractéristiques peuvent être modifiées en fonction de la température ou en fonction des impuretés ajoutées en les dopant afin d'altérer leurs propriétés électriques. [2]

Ces variations dans la conductivité électrique sous l'influence de divers facteurs font des semiconducteurs les matériaux de choix pour l'électronique et ses applications

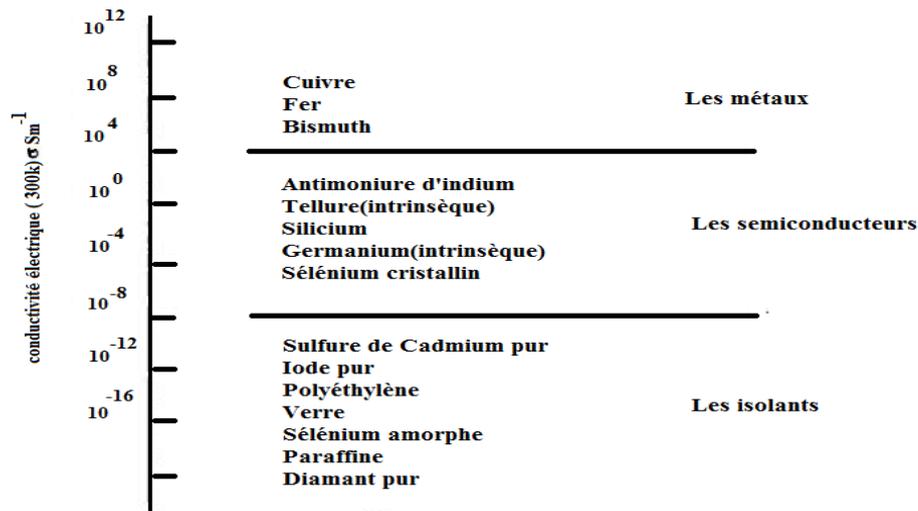


Figure I.1: La conductivité électrique à température ambiante de quelques types de matériaux

I.A.4. Les différents types de semiconducteurs

a. Les semiconducteurs intrinsèques

Ce sont des semi-conducteurs très purs et très bien cristallisés présentant un réseau cristallin parfaitement périodique tout en ayant un taux d'impuretés très faible (moins de 1 atome d'impureté pour 10¹³ atomes de l'élément semiconducteur). Ils se comportent comme des isolants à très basse température et leur conductivité augmente avec la température. On dit un semi-conducteur intrinsèque si le nombre d'électrons, n , dans la bande de conduction est égal au nombre de trous, p , dans la bande de valence. [3].

b. Les semiconducteurs extrinsèques

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques, tout en gardant le degré de pureté initial nettement supérieur au taux du dopage. Selon la nature des atomes introduits, soit le nombre d'électrons devient très supérieur au nombre de trous et le semi-conducteur est appelé de type n , soit le nombre de trous devient très supérieur à celui des électrons et le semi-conducteur est appelé de type p .

b.1. Les semiconducteurs extrinsèques dopés n

En introduisant des atomes pentavalents tels que le phosphore P, l'arsenic As dans un cristal, certaines liaisons se casent laissant place à ces extra atomes qui ont cinq électrons de valence, ce qui comble les liaisons en laissant un électron libre dans le cristal peu lié au noyau ($E \approx 0.01\text{eV}$) et passe aisément dans la bande de conduction. Les atomes pentavalents ou donneurs

deviennent des ions positifs après le passage des électrons excédentaires dans la bande de conduction. [4]. Ceci qui augmente considérablement la conductivité du matériau dopé. Les charges négatives (électrons) sont dits majoritaires. la figure I2 explique le phénomène.

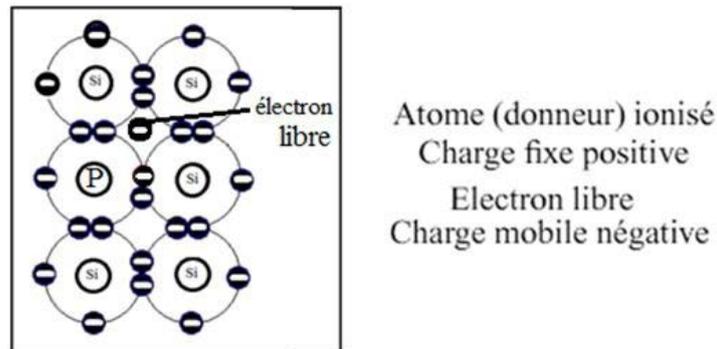


Figure I.2 : Les semiconducteurs extrinsèques type N

b.2.Les semiconducteurs extrinsèques dopés P

Dans ce cas on introduit des atomes trivalents tels que gallium Ga, l'indium In, le bore B, l'aluminium Al. Il manque, alors, à l'impureté un électron de valence pour assurer les 4 liaisons avec les atomes de silicium voisins. Un faible apport d'énergie (0.05eV) suffit pour qu'un électron d'un silicium voisin soit capté par l'impureté : il y a formation d'un trou peu lié et donc mobile.

Les atomes trivalents (accepteurs) deviennent des ions négatifs par capture d'un électron. Compte tenu des taux de dopage, ces trous sont beaucoup plus nombreux que les porteurs intrinsèques du cristal pur.

La conduction extrinsèque de type P (positive) augmente et est assurée par des trous, les trous deviennent majoritaires. la figure I3 explique clairement le phénomène.

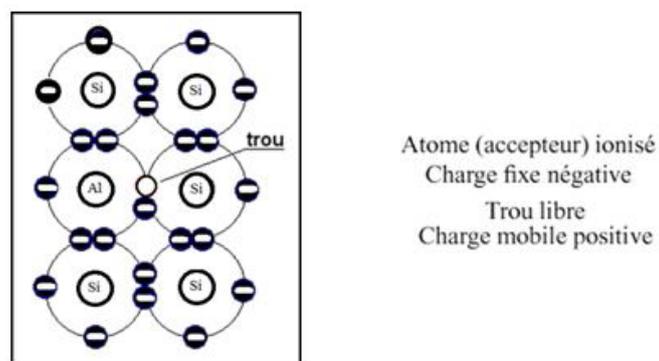


Figure. I.3. Les semiconducteurs extrinsèques type P

I.A.5. Les propriétés optiques des semiconducteurs

Les semi-conducteurs sont caractérisés par leur bande interdite ou gap, des niveaux interdits pour les électrons séparant deux ensembles de niveaux permis par les électrons, la bande de conduction complètement vide à 0 K et la bande de valence pleine à 0 K. La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semi-conducteur avec un rayonnement électromagnétique et par suite dans le fonctionnement des composants optoélectroniques. [5]

I.A.6. L'interaction rayonnement-matière

Les effets d'un rayonnement sur un atome désignent l'ensemble des interactions rayonnement-matière (figure I4). On utilise les rayonnements pour analyser les atomes de manière indirecte en observant la manière dont ils perturbent un rayonnement incident, permettant ainsi de caractériser la structure de la matière (cristal) par les méthodes de diffraction, ou bien caractériser les énergies de liaisons de la matière par les méthodes spectrométriques qui donnent le spectre d'absorption et de réémission.[6]

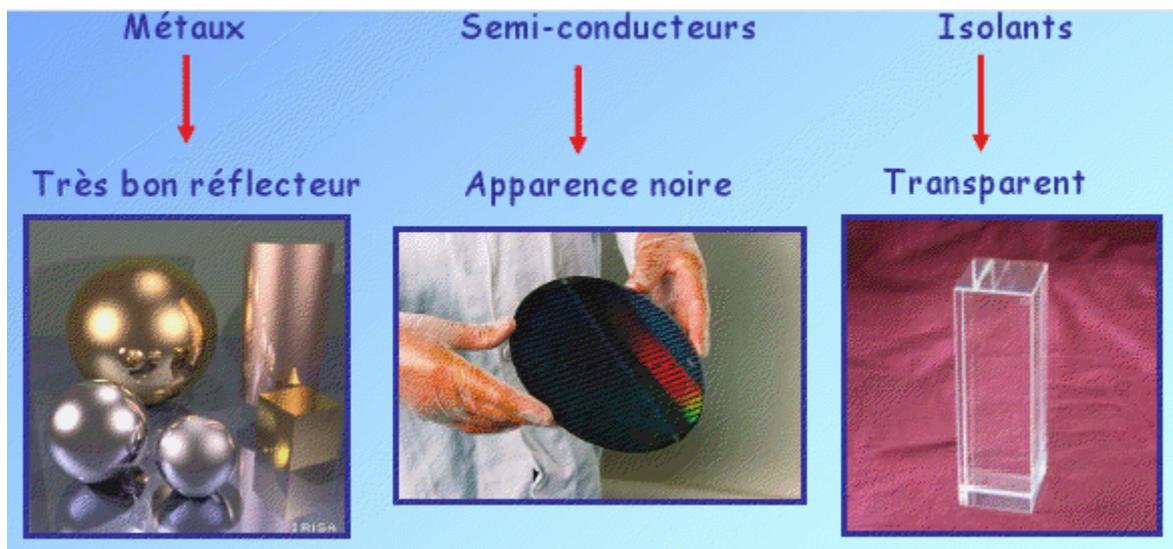


Figure I.4 : Les effets du rayonnement sur les différents matériaux.

Donc l'interaction de la lumière avec la matière peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau. Le spectre du rayonnement électromagnétique est classé selon la longueur d'onde, comme le montre la figure I5.

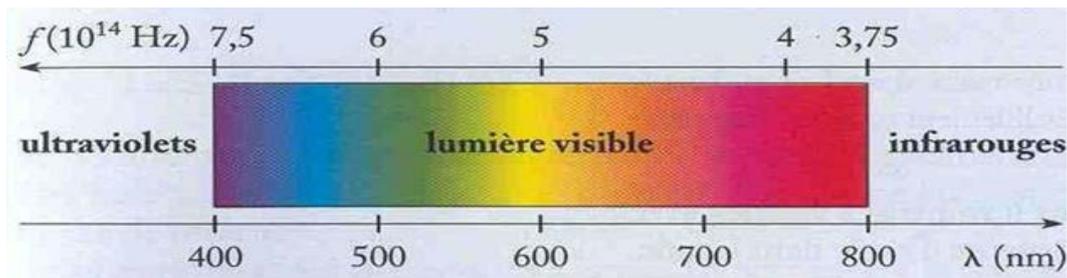


Figure I.5 : Le spectre des rayonnements électromagnétiques

Cette diversité repose sur les propriétés optiques des semiconducteurs c.à.d. leurs façons d’agir face à une excitation électromagnétique soit par absorption ou émission ou même réflexion une fraction spectrale du flux lumineux peut être absorbée par le matériau selon son coefficient d’absorption $\alpha(\lambda)$. Pour les semiconducteurs, ce coefficient est caractérisé par une fenêtre de transparence limitée du côté des courtes longueurs d’onde par un seuil d’absorption. Si ce seuil est dans l’infrarouge, le semiconducteur absorbe la lumière visible et il est dit opaque. Par contre, si la longueur d’onde du seuil atteint le visible, le semiconducteur est alors transparent en prenant une couleur allant du rouge au jaune si le seuil diminue. [7]

Si le seuil est dans l’ultra violet, le cristal est totalement transparent pour le visible.

I.A.6.1. Absorption fondamentale

Lorsque le photon absorbé provoque un saut d’électron d’un état occupé de la bande de valence vers un état vide de la bande de conduction, on dit qu’il y a absorption, figure I6.

Les semiconducteurs parfaits, intrinsèques sont transparents pour des radiations d’énergie inférieure à leurs gaps et ils absorbent quasiment toute la lumière sur une épaisseur d’environ un micromètre près du seuil ce qui définit la longueur d’onde de coupure λ_c . Les impuretés modifient le spectre d’absorption optique et augmentent la longueur d’onde de coupure. [8]

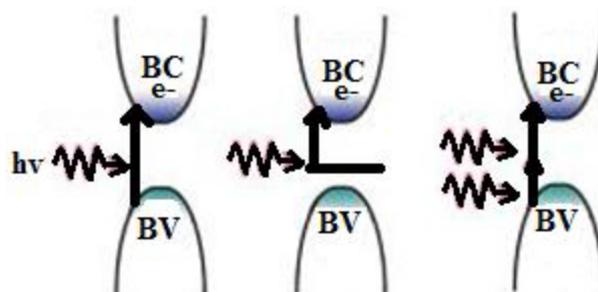


Figure I.6 : Les différents types d’absorption

I.A.6.2.Émission spontanée

Lorsqu'un électron de la bande de conduction retombe spontanément sur un état vide de la bande de valence, il y'a émission spontanée.

La photoluminescence intrinsèque se fait soit bande-à-bande correspondant à l'émission issue de la recombinaison d'un trou dans la bande de valence et d'un électron dans la bande de conduction. La photoluminescence intrinsèque peut se faire sur une impureté profonde. Quant à la photoluminescence extrinsèque se fait :

- soit entre les niveaux des impuretés ajoutées et les bandes du système.
- soit elle se fait directement entre les niveaux des impuretés ajoutées, comme le montre la figure I7.

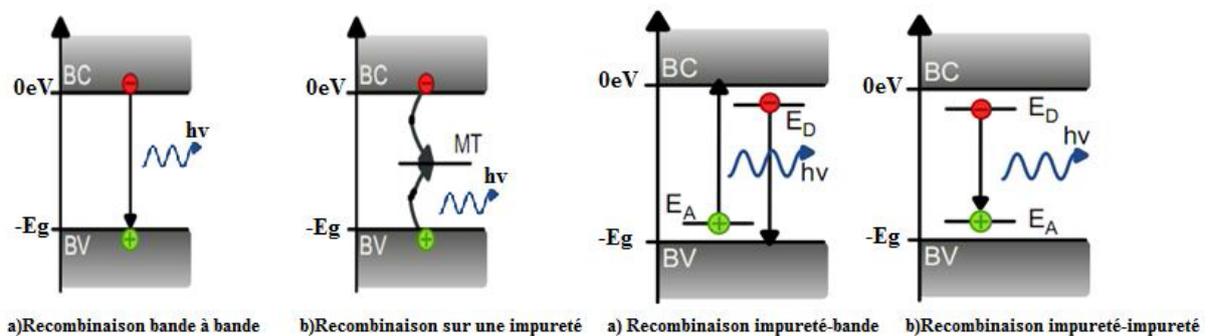


Figure I.7 : Les différents types d'émission spontanée

I.A.6.3.Émission stimulée

Si le photon absorbé induit la transition d'un électron de la bande de conduction vers un état vide de bande de valence avec émission d'un photon, l'émission est dite stimulée. Pour générer de la lumière par émission stimulée il faut que celle-ci soit supérieure à l'absorption. [9] Il faut donc réaliser une inversion de population qui n'est pas facile à obtenir en pratique car elle correspond à une situation très éloignée de l'équilibre. Seule l'émission spontanée peut conduire à l'émission de lumière dans les systèmes peu excités tels que les diodes électroluminescentes.

A partir de l'émission, il est possible d'obtenir des informations sur les structures ou les états des systèmes physiques, à la fois par l'intensité lumineuse mais également par la longueur d'onde de l'émission.

En se basant sur ces propriétés, les matériaux semiconducteurs interviennent dans les quatre types essentiels de composants optoélectroniques tels que les émetteurs, les détecteurs, les guides d'ondes et les modulateurs de rayonnements électromagnétiques.

Chaque matériau possédant un gap spécifique et ceci lui est associé une certaine longueur d'onde, donc une certaine fonction électronique.

La modulation du gap énergétique s'avère, donc, nécessaire pour réaliser n'importe quel matériau semiconducteur pour un cahier de charge spécifique d'une application électronique, bien sûr avec certains compromis qui surgissent lors du passage de la simulation à la pratique.

I.A.6.4. L'indice de réfraction [10]

L'indice de réfraction n d'une substance est une des notions importantes de l'optique. Cette grandeur caractérise la modification de la propagation des ondes lumineuses par leur interaction avec le milieu matériel dans lequel elles se propagent. Le processus est représenté dans la figure I8.

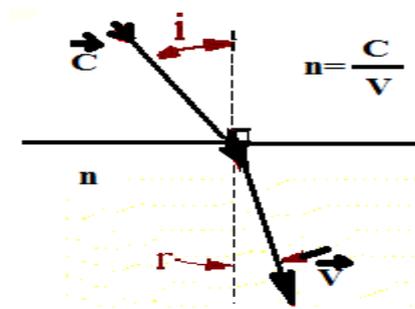


Figure I.8 : L'indice de réfraction d'un matériau

L'indice de réfraction dépend du type de matériau utilisé qu'il soit monocristallin, polycristallin ou amorphe et du taux d'impuretés dans le matériau. En général, il est lié au gap énergétique du matériau, plus le gap est grand, plus l'indice est petit. En électromagnétisme, l'indice de réfraction se définit à partir de la constante diélectrique, substance isolante capable d'emmagasiner de l'énergie électrostatique caractérisée par sa permittivité ou constante diélectrique pouvant prendre des valeurs complexes dans des milieux absorbants.

Connaitre l'indice de réfraction d'un matériau est très important pour la réalisation des dispositifs électroniques tels que les cellules solaires.

I.A.7. Les propriétés diélectriques des semiconducteurs

Un matériau est dit diélectrique si ses électrons ne peuvent pas, par définition, se déplacer sur des grandes distances (de façon macroscopique). De ce point de vue, on l'appelle parfois isolant électrique tels que le vide, le verre et de nombreux plastiques.[11]

La propriété la plus importante d'un diélectrique est la polarisation sous l'action d'un champ électrique externe. En effet les atomes qui constituent le matériau peuvent se présenter sous forme de dipôles électrostatiques pouvant interagir avec un champ électrique. Cette interaction s'exprime sous forme d'une polarisation reliée à ce champ électrique, au niveau microscopique, par une polarisabilité, et au niveau macroscopique, par la susceptibilité électrique χ

Les semiconducteurs font partie des matériaux diélectriques et ils sont polarisables. Ils sont le siège d'un champ électrique interne s'ils sont soumis à un champ externe, caractérisé par un paramètre déterminant à l'échelle macroscopique qui est la constante diélectrique ϵ . [12].

I.A.8. Quelques applications des propriétés des semiconducteurs

Les semi-conducteurs sont utilisés dans les applications électroniques, en particulier pour la fabrication de composants tels que les transistors, les diodes et les circuits intégrés. Ils sont également utilisés comme accessoires pour les capteurs optiques, tels que les lasers à semi-conducteurs, et certains dispositifs d'alimentation pour les systèmes de transmission d'énergie électrique.

À l'heure actuelle, ce type d'éléments est utilisé pour les développements technologiques dans les domaines des télécommunications, des systèmes de contrôle et du traitement du signal, tant dans les applications domestiques que industrielles [13].

I.A.8.1. Les applications en électronique

Utiliser la propriété majeure des semiconducteurs qui est le contrôle de la conductivité pour réaliser soit des diodes, en tant qu'interrupteurs, régulateurs, soit des transistors, en tant qu'amplificateurs, switches, suiveurs, ou soit des varistances en tant que résistance réglable. [14]

I.A.8.2. Les applications optoélectroniques

Les matériaux semiconducteurs interviennent dans la construction de détecteurs de rayonnement lumineux et de sources de radiation spontanée ou stimulée, la figure I9 montre les trois phénomènes ainsi que leurs domaines d'applications. [15]

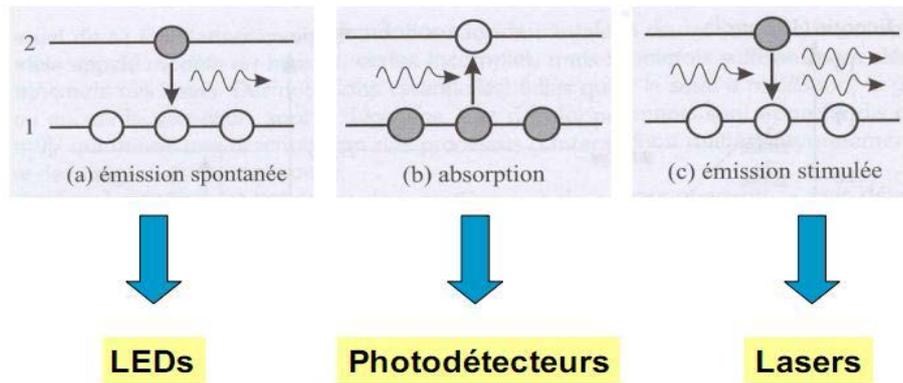


Figure I.9 : Les propriétés optiques des semiconducteurs et leurs applications.

Dans ces applications, on exploite la réaction des semiconducteurs à une excitation lumineuse. Les électrons du matériau sont mis en jeu soit par perte soit par gain de photon. Dans ce cas là, on peut citer plusieurs dispositifs selon le phénomène utilisé dans le matériau.

a.1. Détecteurs d'ultra violet

a.2. Les détecteurs photovoltaïques

b. Les émetteurs de radiation électromagnétique

b.1. Les diodes électroluminescentes

b.2. Les lasers

En optoélectronique, les propriétés du silicium sont insuffisantes (mobilités, transitions indirectes.....), dans de telles applications, d'autres composés semiconducteurs sont préférables.

I.B. Les polymères conducteurs :

Les premiers travaux publiés relatifs à la synthèse des polymères conducteurs électroniques PCEs remontent au milieu du dix-neuvième siècle . Un nombre important d'études a été consacré à l'oxydation électrochimique de monomères aromatiques [16] et à la caractérisation des polymères correspondants [17].

C'est en 1977 que Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa ont démontré que le poly(acétylène) pouvait être transformé en un polymère quasi-métallique grâce à une simple réaction de dopage [18], le polymère ainsi obtenu présentait une conductivité électronique de l'ordre de 10^3 S.cm^{-1} . Ces matériaux ont été considérés par la suite comme des « métaux organiques » ou polymères conducteurs électroniques (PCEs). Cette découverte importante a d'une part initié une recherche intense sur les polymères conducteurs, et a conduit d'autre part à l'attribution du Prix NOBEL de Chimie (2000) pour ces trois chercheurs [19].

Cependant, la faible stabilité chimique des groupements (CH) de ce polymère conducteur a fortement limité les applications potentielles et cantonne désormais ce polymère dans le secteur de la recherche fondamentale. De fait, la plupart des recherches se sont orientées vers des PCEs plus stables, tels que le Polypyrrole (PPy), la Polyaniline (PAni) ou encore les Polythiophènes (PTh) (**Figure I.1**).

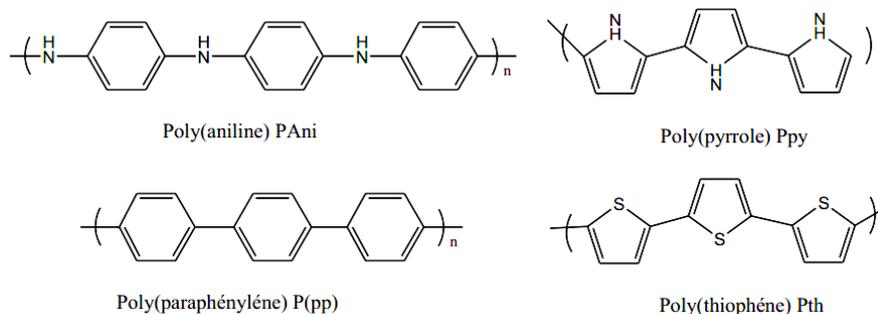


Figure I.10 : Polymères conducteurs historiquement les plus étudiés

Peu après, le groupe de recherche de A.F Diaz a démontré en 1979 la possibilité de synthétiser ces trois PCEs par électropolymérisation [20,21].

I.B.1.Types de polymères conducteurs :

Il existe trois principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués[20].

- **Polymères conducteurs extrinsèques (PCE) :**

Ils sont caractérisés par une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques finement divisées, soit de polymères conducteurs intrinsèques, soit de noir de carbone, afin d'augmenter la conductivité électrique. Ce type de composites trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, dans les protections anticorrosion[21].

- **Polymères conducteurs ioniques :**

Dans ces polymères organiques, par ailleurs isolants électroniques, les charges sont transportées par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, ont été utilisés comme électrolytes solides pour la première fois par Michel Armand dès les années 80[22].

- **Polymères conducteurs intrinsèques (PCI) :**

Ils sont composés de chaînes carbonées le long desquelles il y a une alternance de simples et de doubles liaisons. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau π délocalisé, responsable de la conductivité électrique[21].

I.B .2. Structure électronique et dopage des polymères π -conjugués

I.B.2.1. Structure électronique à l'état non dopé

La structure électronique des polymères π -conjugués peut être décrite par une structure de bande [23]. Pour expliquer cette structure de bande, partons du cas simple du polyacétylène (Figure I2) . Si on considère la molécule d'éthylène, l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie HOMO : et l'inoccupée de plus basse énergie LUMO sont les orbitales liante π et antiliante π^* . L'ajout de motifs $-\text{CH}=\text{CH}-$ conduit à une augmentation du nombre d'orbitales moléculaires de type π ainsi qu'à une diminution de la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO due à un plus fort recouvrement orbitalaire. Ainsi, quand le nombre de motifs est élevé, les niveaux liants et antiliants discrets sont de moins en moins discernables et on peut décrire le système par deux bandes énergétiques séparées par une bande interdite ou gap énergétique : la bande issue de la HOMO est appelée *Bande de Valence* (BV) et celle issue de la LUMO, *Bande de conduction*(BC).

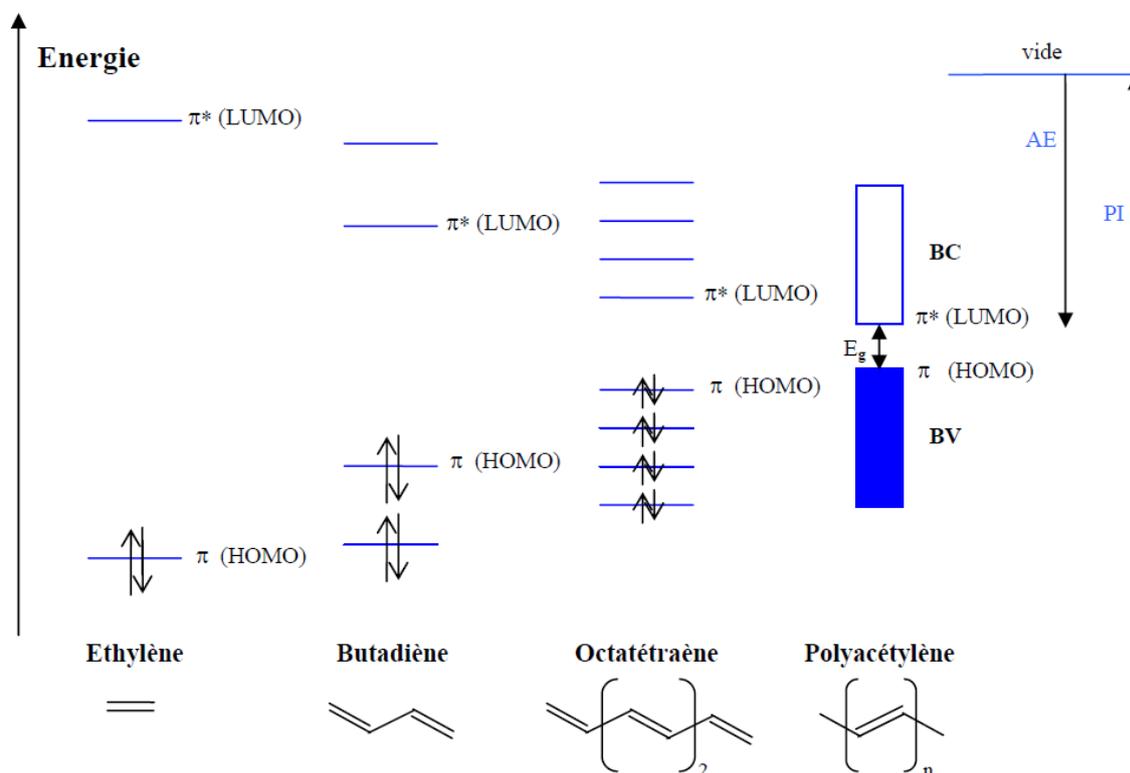


Figure I.11: Diagramme des orbitales moléculaires (π) du polyacétylène et de ses composés

Qualitativement, il en va de même pour la structure électronique des autres polymères π -conjugués, la détermination de la structure exacte augmentant avec la complexité de la chaîne macromoléculaire (structure chimique, conformations).

A l'état neutre, la bande de valence des polymères π -conjugués est pleine et la bande de conduction est vide. Si le gap est grand, la probabilité pour qu'un électron ait assez d'énergie pour se trouver dans la bande de conduction est quasiment nulle : le matériau est isolant. Si le gap est petit, l'agitation thermique peut permettre à certains électrons de passer dans la bande de conduction : le matériau est semi-conducteur. Si on peut réduire ce gap à une valeur inférieure à l'énergie thermique kT , ou introduire des charges dans la bande de conduction de façon significative, on obtient un conducteur électronique. A l'état neutre, les polymères π -conjugués non dopés sont des semi-conducteurs voire des isolants avec une conductivité électronique σ_{dc} de l'ordre de 10^{-7} - 10^{-12} S.cm⁻¹.

I.B.3. Conduction électronique des polymères organiques conducteurs:

Cette classe de polymères a été employée pour modifier des surfaces d'électrodes servant d'électrocatalyseurs. Les polymères organiques conducteurs ont une caractéristique

commune: ils possèdent tous un système π -conjugué le long de la chaîne polymérique. Par contre, la compréhension du mécanisme de transport du courant à travers les polymères constitue un des grands obstacles à leur développement. Les propriétés électriques des matériaux, métalliques ou organiques, sont déterminées par leurs structures électroniques. Ainsi, la meilleure approche pour expliquer le phénomène de la conduction d'un matériau est la théorie des bandes [24].

De plus, les propriétés électriques des matériaux dépendent de la façon dont les bandes sont remplies. Les polymères conducteurs ont la particularité de conduire le courant sans avoir de bandes partiellement remplies sous vides. Leur conductivité ne peut être expliquée simplement par la théorie des bandes. Pour expliquer les phénomènes électroniques dans les polymères organiques, des concepts de la physique incluant les polarons et bipolarons sont appliqués aux polymères conducteurs depuis le début des années 1980 [25].

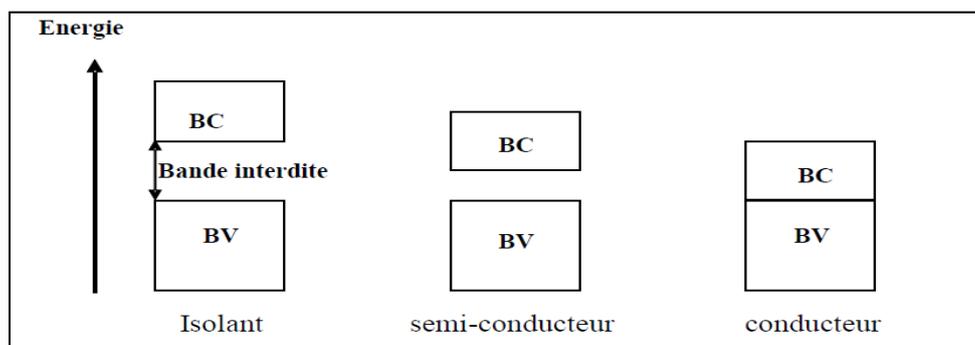


Figure I.12 : Modèle de conduction des métaux selon la théorie des bandes. BV et BC.

Lorsqu'un électron est retiré (oxydation) du sommet de la bande de valence d'un polymère conjugué (non dopé), par exemple le polyacétylène ou le polypyrrole, un site libre (un trou ou un radical-cation) est créé et ne se délocalise pas complètement, contrairement aux prédictions de la théorie classique des bandes. Seulement, une délocalisation partielle survient sur quelques unités monomériques, causant un défaut structural. Le niveau d'énergie associé à ce radical-cation représente une orbitale liante déstabilisée et possède ainsi une énergie plus grande que l'énergie de la bande de valence à l'intérieur de la bande interdite. Le radical-cation (R) qui est partiellement délocalisé sur quelques segments polymériques est appelé polaron. R est stabilisé en polarisant le milieu environnant, d'où le nom de polaron. Si un autre électron est retiré du polymère oxydé contenant le polaron, deux choses peuvent survenir : cet électron peut provenir d'un segment de polymère autre que celui qui était oxydé

où provenir du même segment de polymère oxydé pour créer un dication qui porte le nom de bipolaron .[26].

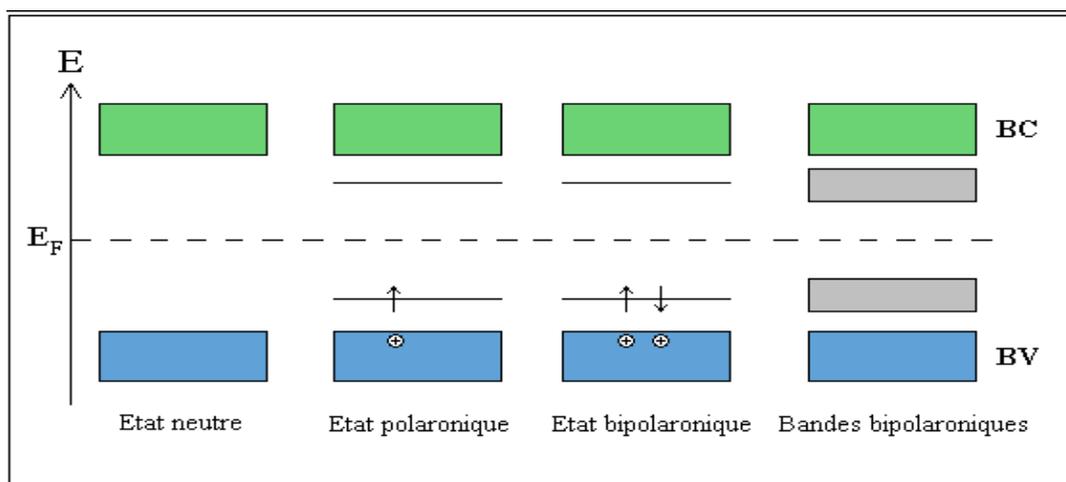


Figure I.13 : Schéma explicatif de la théorie des bandes d'énergie pour des matériaux .

(a) isolants, $E_g > 4 \text{ eV}$; (b) semi-conducteurs, $E_g < 4 \text{ eV}$; (c) conducteurs, $E_g = 0 \text{ eV}$.

Des modifications chimiques de la structure du polymère permettent de moduler la valeur du gap ainsi que la position des bandes de valence et de conduction, notamment lors du greffage de groupements électro-donneurs ou électro-accepteurs. Cependant ce genre de modification sur les polymères π -conjugués n'a pas à ce jour permis d'obtenir un métal synthétique. C'est donc l'ajout de charge qui permet d'obtenir de fortes conductivités. Par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques on appelle *dopage* le processus qui consiste à introduire ces charges sur la chaîne pour obtenir un état conducteur, et ce bien que les phénomènes mis en jeu dans le cas des conducteurs organiques soient tout à fait différents.

I.B.4. Dopage des polymères π -conjugués

Le dopage des polymères π -conjugués peut se résumer en une réaction d'oxydation ou de réduction, et dans certains cas en une réaction acide/base. Le dopage *redox* peut alors être de type n ou de type p selon qu'on introduit des charges négatives ou positives. Le dopage de type n (ou p) correspond à une réduction (ou une oxydation), c'est-à-dire à un ajout (ou retrait) d'électrons transformant les chaînes en polyanions (ou polycations). Dans les deux cas, la neutralité du système est assurée par l'ajout de contre-ions en quantité adéquate. Ce dopage peut s'effectuer soit chimiquement au moyen d'un réducteur (ou oxydant) adapté accompagné d'une source de contre-ions, soit par électrochimie par réduction cathodique ou oxydation anodique, également en présence d'un électrolyte contenant les contre-ions nécessaires à la

conservation de l'électronneutralité du système. Contrairement au dopage des matériaux inorganiques, le dopage *redox* est réversible. De plus, le dopage des polymères conducteurs diffère de celui des semi-conducteurs inorganiques, en ce que l'ajout de charges (minoritaires) dans les composés inorganiques se faisant par dopage par substitution, entraîne une déformation du réseau cristallin qui est légère et localisée alors que lorsqu'une charge est introduite sur une chaîne polymère, elle engendre une déformation de la chaîne. Dans le premier cas, la structure de bande est conservée et le dopage de type n (ou p) revient à introduire un électron (ou un trou) délocalisé dans la BC (ou la BV), alors que dans le second le changement de conformation de la chaîne modifie le recouvrement orbitalaire et donc la structure électronique de l'ensemble : l'ajout de charges se marque par l'apparition d'états localisés dans le gap accompagné d'un remaniement des bandes de valence et de conduction (Figure I 5). Lorsque le taux de dopage augmente, ces états discrets créés dans le gap peuvent alors également former des bandes, caractéristiques de la délocalisation des porteurs de charge.

L'interaction entre les charges introduites (électrons ou trous) et les chaînes π -conjuguées provoque une déformation de ces dernières qui modifie le transport des charges: c'est le *couplage électron-phonon*. Ainsi lorsqu'une charge se déplace sur une chaîne polymère, elle en modifie la structure énergétique qui influe alors sur la distribution des charges et ainsi de suite, ce qui rend la modélisation des phénomènes de transport électronique plus ardue que dans le cas des métaux.

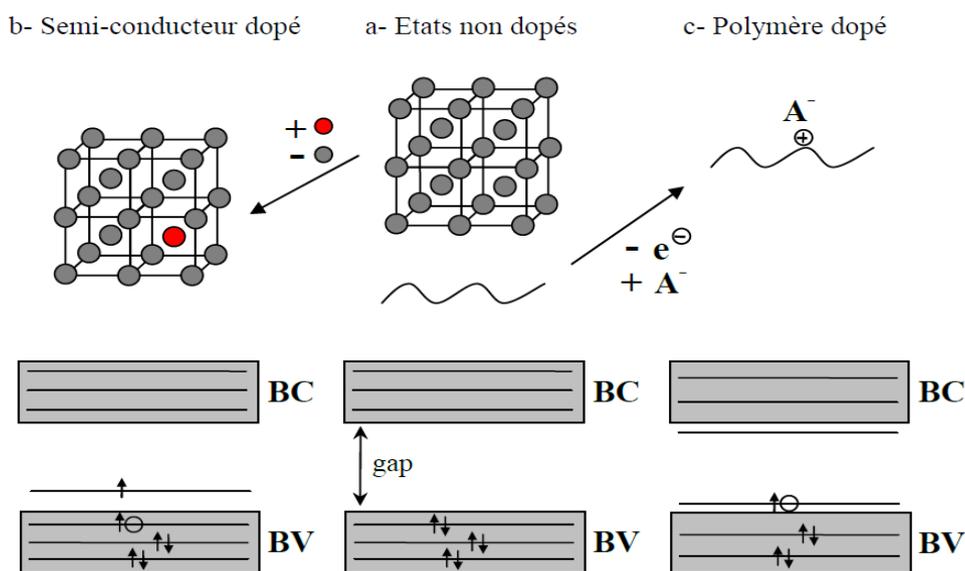


Figure I.14: Comparaison entre dopage de type p de matériaux inorganiques et polymères π -conjugués

Porteurs de charges

Le type de porteur de charge créé lors du dopage dépend de la nature des liaisons chimiques mises en jeu dans le squelette π -conjugué et de leur géométrie.

Le dopage de polymère dont l'état électronique fondamental est doublement dégénéré comme le poly(acétylène), conduit à la formation de *solitons*. Lors d'un dopage de type p par exemple, le retrait d'un électron du système π de la chaîne π -conjuguée crée un radical cation. Quand plusieurs radicaux cations coexistent, ils interagissent et se recombinent pour former des cations de spin nul, appelé soliton (Figure I6). La formation d'un soliton se caractérise par l'apparition d'un état discret au milieu du gap qui peut se transformer en bande lorsque le taux de dopage augmente. Les solitons peuvent également être décrits comme les frontières entre des parties de chaînes de même énergie ou la délocalisation π est en opposition de phase.

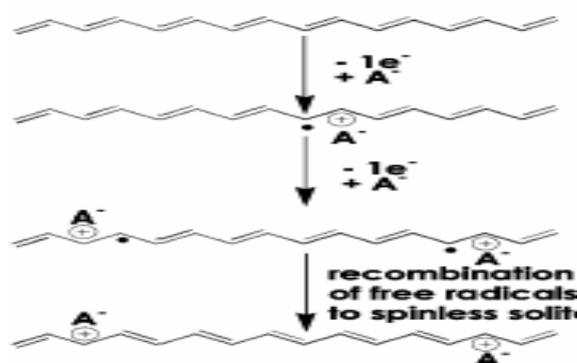


Figure I.15: Formation de solitons par dopage de type p du poly(acétylène) [27].

Dans le cas des polymères hétérocycliques, l'état électronique fondamental n'est pas dégénéré et la formation de solitons n'est pas possible car des segments de topologies différentes mais d'énergies égales ne peuvent coexister. Par exemple lors du dopage de type p du poly(thiophène) (Figure I7), le retrait d'un électron conduit à la formation d'un radical cation délocalisé sur plusieurs motifs, (*polaron*). La déformation locale de la chaîne créée par ce porteur de charge se manifeste par la formation d'unités de type quinonique. Quand deux polarons coexistent, ils peuvent interagir en tant que radical cations, ou se recombiner en un dication diamagnétique (*bipolaron*). Ces polarons et bipolarons se manifestent également par l'apparition dans la bande interdite d'états discrets voire à plus forte concentration de bandes polaroniques ou bipolaroniques.

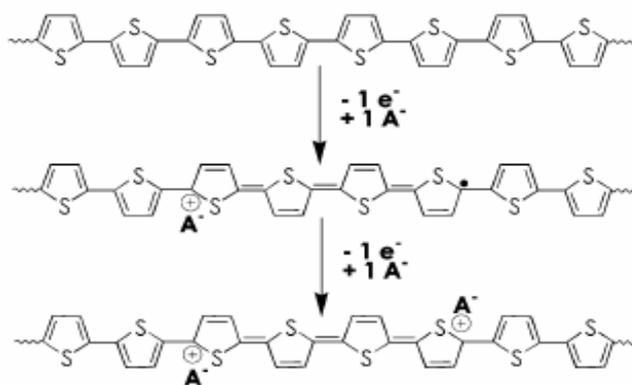


Figure I.16: Formation d'un polaron puis d'un bipolaron par dopage du poly(thiophène) [27].

Ces porteurs de charges peuvent être mis en évidence par des méthodes spectroscopiques (dans l'UV-visible et le proche IR) qui permettent de sonder les différents états d'énergie ainsi que par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) qui permet de détecter les particules de spin non nul [28].

Les espèces induites lors du dopage sont souvent appelées dopants ou contre ions, et demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères en assurant l'électroneutralité de l'ensemble (**Figure I17**). En général, les polymères dopés n sont moins stables car ils sont sensibles à la présence d'oxygène, d'eau ou de protons. Par conséquent, le dopage p est préférentiellement utilisé.

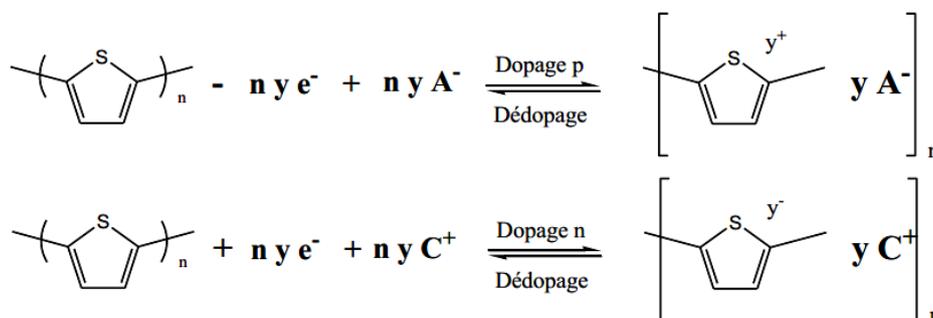


Figure I.17 : Réactions réversibles de dopage-dédopage de type «p» et «n» du poly(thiophène)

L'apparition de porteurs de charge capables de se déplacer le long des chaînes macromoléculaires induit une forte augmentation de la conductivité électronique pouvant atteindre des valeurs proches de celles des métaux. Pour un même polymère, la conductivité électronique peut être multipliée par 10^8 entre son état isolant et son état conducteur par simple réaction de dopage (**Figure I18**) [29].

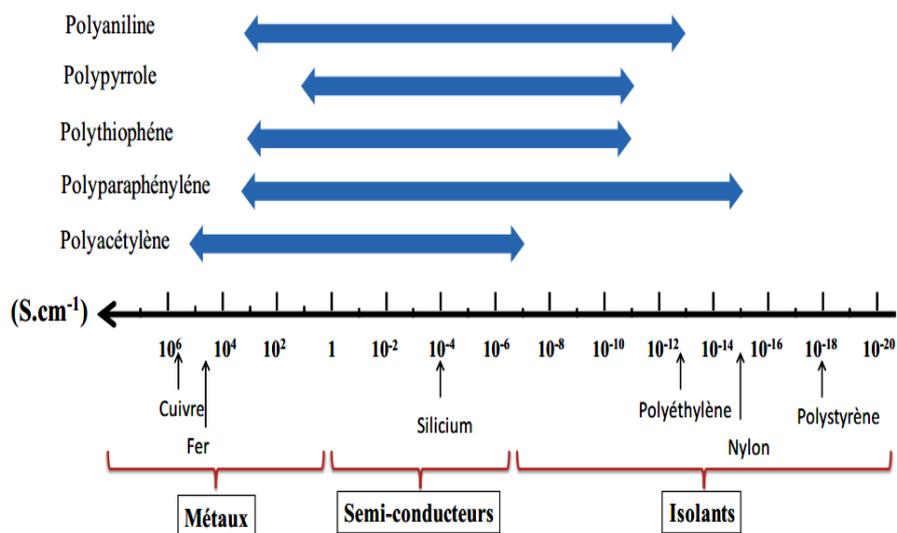


Figure I.18: Conductivité électronique des différentes familles de PCEs entre l'état dopé et l'état neutre (isolant), ainsi que de quelques composés métalliques ou minéraux..

I.B.5. Techniques du dopage :

Le dopage des polymères peut être réalisé par les méthodes suivantes :

I.B.5.1. Dopage gazeux : Les polymères sont exposés aux vapeurs de l'agent dopant sous vide. Le degré de concentration en agent dopant dans les polymères peut être facilement contrôlé par la température, le vide et le temps d'exposition.

I.B.5.2. Dopage en solution : Consiste à utiliser un solvant dans lequel tous les produits du dopage sont solubles. Le toluène, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, le nitrométhane et d'autres solvants polaires similaires sont utilisés comme solvants. Le polymère est traité avec la solution dopante.

I.B.5.3. Auto-dopage :

Ne nécessite pas d'agent de dopage externe. Dans la chaîne polymérique, le groupe ionisable, par exemple le groupe sulfonate de poly [3(2-éthane sulfonate) thiophène], agit comme agent dopant pour le polymère [30].

I.B.5.4. Dopage par échange d'ions :

Dans ce cas des radiations de haute énergie tels que les rayons Gamma, le faisceau électronique et les radiations de neutrons sont utilisés pour le dopage des polymères par des agents dopants neutres. L'irradiation par les rayons gamma en présence du gaz SF_6 ou des radiations de neutrons en présence d' I_2 , a été utilisée pour doper le polythiophène. On

suppose que les molécules neutres, tel que SF_6 et le I_2 , se décomposent d'abord en espèces d'agents dopants actifs sous une radiation de grande énergie [31] .

I.B.5.5. Dopage chimique :

Les polymères conjugués sont isolants à l'état neutre, mais ils peuvent être dopés par l'ajout d'un réactif chimique qui oxyde (ou réduit) le système, le rendant ainsi conducteur de type p (ou de type n) par extraction (ou injection) d'électrons.

I.B.5.6. Dopage électrochimique :

Le dopage électrochimique, utilise une électrode recouverte du polymère et baignant dans une solution électrolytique dans laquelle le polymère est insoluble. On applique une tension entre les électrodes qui provoque un mouvement des ions de la solution et des électrons qui se fixent sur le polymère traité. On obtient ainsi un excès (dopage n) ou un défaut (dopage p) d'électrons au niveau de la bande de conduction du polymère.

Le dopage négatif du polymère correspond à sa réduction, c'est à dire à l'injection d'électrons dans ses chaînes. Il y a un changement de structure du polymère qui devient alors conducteur.

Le dédopage correspond à l'extraction des électrons injectés dans les chaînes polymères durant le dopage ainsi qu'à la désinsertion des cations. Le polymère revient à son état neutre et isolant.

Lors du dopage positif du polymère, les électrons sont arrachés du polymère et ce sont des anions qui s'insèrent pour préserver l'électroneutralité.

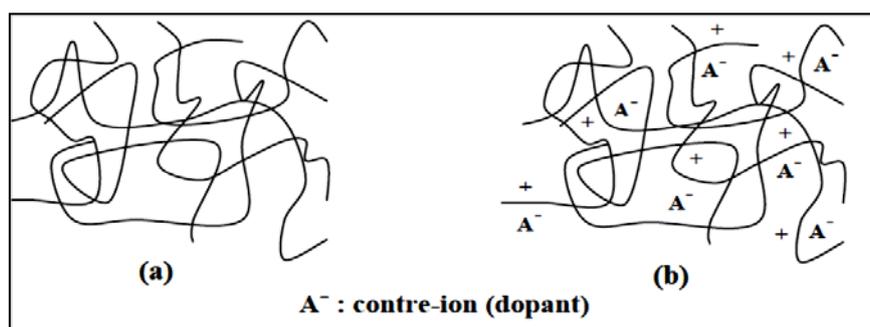


Figure I.19 : Processus de dopage d'un polymère conducteur : (a) polymère conjugué non dopé (b) polymère conjugué dopé ; sel conducteur (polymère chargé + dopant) [32].

I.B.5.7. Les types des agents de dopage:

Les agents de dopage sont soit des agents réducteurs ou oxydants forts. Ils peuvent être des molécules et des composés neutres ou des sels inorganiques qui peuvent former facilement des ions. Quelques agents de dopage sont représentés dans le tableau I1.

Agents de dopages	Espèces actives pour le dopage	Polymères
Neutres		
I ₂	I ⁻	PA, PPS, PPP
Br ₂	Br ⁻	PA(trans)
K	K ⁺	PPP
H ₂ SO ₄	-	PANI
FeCl ₃	FeCl ₄ ⁻	PA
SnCl ₄	SnCl ₂ ⁻	PA
AlCl ₃	AlCl ₄ ⁻	PP
Ioniques		
LiClO ₄	ClO ₄ ⁻	PPY, PTh
Na-naphthalide	Na ⁺	PA(trans)
LiBF ₄	BF ₄ ⁻	PPY, PTh
CF ₃ SO ₃ Na	CF ₃ SO ₃ ⁻	PPY, PTh
(CH ₃) ₃ NPF ₆	PF ₆ ⁻ , (CH ₃) ₃ N ⁺	PPY, PTh
LiAsF ₆	AsF ₆ ⁻	PA
Organiques		
CF ₃ COOH	CF ₃ COO ⁻	PPY
CF ₃ SO ₃ Na	CF ₃ SO ₃ ⁻	PPY
p-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H	p-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	PPY
Polymériques		
PPS	R-SO ₃ ⁻	PPY, PANI
PS-co-MA	R-COO ⁻	PPY

Tableau I.1. Les agents de dopages et les espèces actives.

Les agents dopants neutres sont convertis en ions positifs ou négatifs avec ou sans modifications chimiques, durant le processus de dopage. Les agents dopants ioniques sont soit oxydés ou réduits par un transfert d'électrons avec le polymère.

Un autre type d'agent dopant ionique inclut l'anion dérivé de la dissociation de la molécule du dopant, qui neutralise la charge positive du polymère durant le processus de dopage électrochimique. Les agents dopants organiques sont des dopants anioniques, généralement incorporés dans les polymères à partir d'électrolytes aqueux durant la déposition anodique du polymère. Les agents dopants polymères sont des électrolytes de fonctions polymériques contenant des anions amphiphiliques [33].

I.B.5.8. Influence du dopage sur la conductivité :

La conductivité électrique des polymères dépend donc principalement du dopage. Elle est influencée par plusieurs facteurs, à savoir, la méthode de synthèse, la transformation des polymères, le degré de cristallinité et la température.

L'amélioration de la conductivité électrique d'un polymère dépend principalement de la réactivité chimique de l'agent dopant avec le polymère. Le même agent dopant ne peut pas

être efficace pour différents polymères. L'iode par exemple, améliore la conductivité du polyphénylène ou le polyparaphénylène à cause de sa faible capacité d'oxydation. Le AsF_6^- étant un agent dopant oxydant plus fort, il peut avec succès doper le polyacétylène, le sulfure de polyphénylène ou le polyparaphénylène [34].

I.B.5.9. Contrôle du gap

Afin de mieux appréhender les paramètres structuraux et électroniques qui permettent de contrôler la largeur du gap, Roncali a mis en évidence cinq facteurs déterminants :

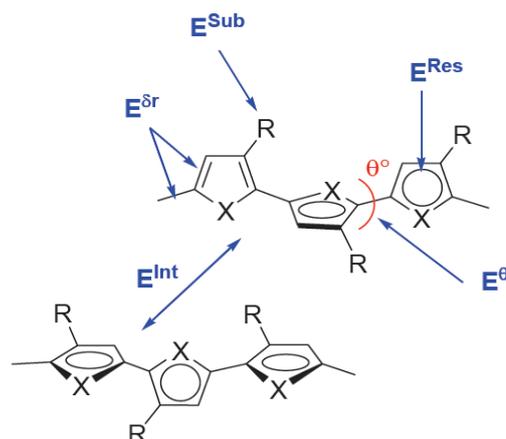


Figure I.20: différentes contribution intervenant sur la largeur du gap dans les systèmes polyaromatique [33].

- le degré d'alternance des simples et doubles liaisons ($E_{\delta r}$)
- la planéité du système conjugué (E_{θ})
- l'énergie de résonance du cycle aromatique (E_{Res})
- les effets électroniques d'éventuels substituants (E_{Sub})
- les interactions interchaînes dans la phase solide (E_{Int})

Le gap s'exprime comme la combinaison linéaire des cinq termes : $E_g = E_{\delta r} + E_{\theta} + E_{Res} + E_{Sub} + E_{Int}$.

Il est en revanche difficile d'intervenir indépendamment sur chacun des facteurs.

I.B.6. Application des polymères conducteurs :

En considérant l'ensemble des polymères π -conjugués, à l'état neutre ou dopé, seuls ou en mélanges avec des polymères conventionnels, les polymères conducteurs permettent d'accéder à toute une gamme de propriétés électroniques, de l'isolant au conducteur. De plus, ils offrent l'avantage d'une mise en œuvre aisée et de faible coût, combinée à une grande

flexibilité. En particulier la mise en œuvre à partir de solutions permet d'utiliser des procédés tels que l'évaporation de solvant (dip-casting, drop-casting ou spin-coating) relativement peu coûteux [34]. En plus des méthodes classiques utilisées en microélectronique comme la photolithographie, des motifs précis peuvent également être obtenus par des méthodes classiques d'imprimerie (lithographie, flexographie, gravure) [35]. D'autres procédés comme l'impression thermique à sec ou la polymérisation électrochimique in situ [36] permettent également de réaliser des dispositifs. Aussi les applications en électronique plastique sont ces dernières années de plus en plus nombreuses, que ce soit en tant que semi-conducteurs à l'état non dopé, conducteurs quand ils sont dopés, ou précisément pour leur capacité à changer de propriétés en fonction de leur état d'oxydation (Tableau I2). A l'état non dopé, ils constituent les analogues organiques des semi-conducteurs inorganiques et peuvent les remplacer dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques usuels, comme les cellules photovoltaïques (**Figure I.21**) [37], les transistors à effet de champ (FET), les diodes électroluminescentes organiques (OLED, Figure I13) [38] notamment pour réaliser des écrans souples, ou comme matrice active pour le pompage optique dans les lasers polymères [39].



Figure I.21: Cellules photovoltaïques souples réalisées par Sariciftci *et al.* [40].



Figure I.22: Ecran polychrome tout polymère à base de OLED réalisé par Philips Electronics [41].

A l'état dopé, ils sont utilisés pour leur propriété de conduction électronique :

- En électronique plastique, ils constituent des circuits [42] et électrodes diverses (anode transparente dans les OLED, cathode dans les condensateurs électrolytiques).

- Ils entrent également dans la formulation de peintures, encres, adhésifs conducteurs pour diverses applications en tant que revêtement conducteur, traitement anticorrosion, ou encore comme blindage électromagnétique ou antistatique [43].

- Ils peuvent également être utilisés précisément pour l'influence des processus de dopage/dédopage sur leurs propriétés dans les détecteurs biologiques, chimiques ou thermiques, les dispositifs électrochromes, ou en tant qu'électrodes dans les batteries [44]. Toutes ces applications se basent sur leur capacité à changer de degré d'oxydation de façon réversible. Enfin, les matériaux π -conjugués sont non seulement utilisés pour leurs propriétés à l'échelle macroscopique (dans les revêtements) ou microscopique (en micro-électronique) mais également pour leur application en électronique moléculaire, où les fonctions de contacts, interrupteurs, détecteurs ne sont plus assurées par un dispositif mais par des molécules uniques [45]. Les principales applications des polymères conducteurs sont présentées dans la figure I.23.



Figure I.23: Principales applications des polymères conducteurs.

Références Bibliographiques

- [1] Francis Lévy, " physique et technologie des semiconducteurs ", édition première, 1995, lausanne.
- [2] Jean Pierre Mercier, Wilfried Kurz, Gérald Zambelli, " Introduction à la science des matériaux ", troisième édition, 1999
- [3] Frederic P Miller, Agnes F Vandome, John McBrewster, " Semiconducteurs ", VDM Publishing House Ltd., 2010
- [4] Michel Sauzade, " Introduction à l'électronique analogique ", Paris sud, 1995
- [5] Roland Lévy, Jean-Michel Jonathan, " L'optique non linéaire et ses matériaux " EDP sciences, 2000
- [6] Douglas C. Giancoli, " Physique générale: Ondes, optique et physique moderne ", New Jersey, éditions de la Chenelière, Inc. (Montréal), 1989.
- [7] Lakhdar GACEM, " cristallogenèse et caractérisations du diphosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur et dopé et de la solution solide de type pérovskite $\text{Na}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{Nb}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ", thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Biskra, 2010.
- [8] François A. Reuse, " Électrodynamique et optique quantiques ", 2007.
- [9] Richard Taillet, " Optique physique: Propagation de la lumière ", université de Bruxelles, 2006.
- [10] Jean-Louis Coutaz, " Optoélectronique térahertz ", EDP Sciences, 2008.
- [11] Maurice Gerl, Jean-Paul Issi, " Traité des matériaux: Physique des matériaux », Lausanne, 1997.
- [12] Laurent Sartre, " Physique des ondes PC-PSI ", Bréal, 2004.
- [13] H. Mathieu, " Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques ", 4Ed, Masson, 1998.
- [14] André Moliton, " Electronique Et Optoelectronique Organiques ", collection télécom springer, 2011.
- [15] Romain Maciejko, " Optoélectronique », école Polytechnique de Montréal, 2002.
- [16] L.T. Yu, M.S. Borredon, M. Jozefowicz, G. Belorgey, R. Buvet, Journal of Polymer Science (PART C), 16, p.2931, 1967.
- [17] M. Armour, A.G. Davies, J. Upadhyay, A. Wassermann, Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, 5, p.1527, 1967.
- [18] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Macdiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger. J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1977, 16, 578-580.
- [19] A.J. Heeger, A.G. Macdiarmid, H. Shirakawa. For the discovery and development of conductive polymers. The Nobel Prize in Chemistry, 2000. H. Shirakawa The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture) Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40 (14), 2574-2580. A.G. Macdiarmid "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture) Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40 (14), 2581 -2590. A.J. Heeger Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture) Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40 (14), 2591 -2611.
- [20] A.F Diaz, K.K Kanazawa, & G.P Gardini, (1979). Journal of the Chemical Society, Chemical

Communications,(14),635-636.

- [21] A.F Diaz & J.A Logan, (1980). Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry,111(1),111-114.
- [22] R.J Waltman, J. Bargon, & A.F Diaz. The Journal of Physical Chemistry, 87(8), 1459-1463.
- [23] A.J. Attias, Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, *Techniques de l'ingénieur*, E 1862, (2002).NY. 167.
- [24]:A.G.MacDiarmid, J.C, Chiang, A.F.Richter, (1984): In Conducting Polymers: Special Application. Ed L.Alcacer. Portugal. P105.
- [25]: O. Boubekka, (2011): Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides « Organique-inorganique » .Thèse de Doctorat. Université Mentouri-Constantine. P129.
- [26] : A. A.Diagne,(2007) : Thèse de Doctorat. Université Cheikh Anta Diop de Dakar. P 124.
- [27] A. Pron, P. Rannou, Processible conjugated polymers : from organic semiconductors to organic metals and superconductors, *Prog. Polym. Sci.*, 27, 135, (2002).
- [28] F. Genoud, M. Guglielmi, M. Nechtschein, E. Genies, M. Salmon, Electron-Spin-Resonance Study Of Electrochemical Doping In The Conducting Polymer Polypyrrole, *Phys. Rev. Lett.*, 55, 118,
- [29] A.J. Epstein, A.G. MacDiarmid, *Synthetic Metals*, 125 (2002) p.11.
- [30] :K.A. Baghdouche, (2011): Synthèse et étude électrochimiques de nouveaux polymères conducteurs dérivant de l'aniline. Thèse Magister. Université Mentouri Constantine. P 95.
- [31] :M. Armand,(1983) : *Solid States Ionics*.9-10.745.
- [32] M.F. Combarel, M. Jozefowicz, G. Belorgey, L.T. Yu, R. Buvet, *Compte rendu de l'Académie des Science*, Paris, 262, p.459, 1966.
- [33] S. Maiti, Recent trends in conducting polymers: Problems and promises, *Ind. J. Chem.*, 33A, 524, (1994).
- [34] G. Wang, T. Hirasa, D. Moses, A.J. Heeger, Fabrication of regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors by dip-coating, *Synth. Met.*, 146, 127, (2004).
- [35] T. Remonen, Organic Electronics: From Basic Research to Production, *Printed Electronics*, September 14-15, 2004.
- [36] R. Schroeder, L. A. Majewski, M. Grell, J. Maunoury, J. Gautrot, P. Hodge, M. Turner, lectrode specific electropolymerization of ethylenedioxythiophene: Injection enhancement in organic transistors, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 113501, (2005).
- [37] E. Reichmanis, H. Katz, C. Kloc, A. Maliakal, Plastic electronics devices: From materials design to device applications, *Bell Labs Tech. J.*, 10, 87, (2005).
- [38] P. Destruel, P. Jolinat, Diodes électroluminescentes organiques (OLED), *Techniques de l'ingénieur*, IN25, (2005).
- [39] I.D.W. Samuel, G.A. Turnbull, Polymer Lasers: Recent advances, *Materials Today*, 7, 28, (2004).

- [40] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, J. C. Hummelen, Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.*, 11, 5374, (2001).
- [41] S. R. Forrest, The path to ubiquitous and low-cost organic, electronic appliances on plastic, *Nature*, 428, 911 (2004).
- [42] S. E. Burns, P. Cain, J. Mills, J. Wang, H. Sirringhaus, Inkjet Printing of Functional Materials -Inkjet Printing of Polymer: Thin-Film Transistor Circuits, *MRS Bull.*, 28, (2003).
- [43] T. Taka, EMI shielding measurements on poly(3-octyl thiophene) blends, *Synth. Met.*, 41-43, 1177, (1991).
- [44] E.M. Genies, P. Hany, C. Santier, A rechargeable battery of the type polyaniline/propylene carbonate-LiClO₄/Li-Al, *J. Appl. Electrochem.*, 18, 751, (1988).
- [45] C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices, *Nature*, 408, 541, (2000).

Chapitre II

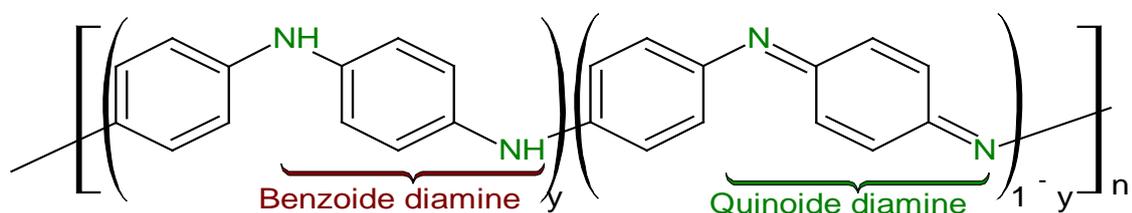
Synthèse et caractérisation de poly(m-aminophénol)

Dans ce chapitre, on s'intéresse à la synthèse et la caractérisation d'un polymère soluble le poly(*m*-aminophénol) en passant par la synthèse et la caractérisation de la polyaniline sous sa forme émeraaldine sel et sa forme émeraaldine base.

II.A.La polyaniline

II.A.1. Synthèses de la polyaniline :

La polyaniline est un polymère constitué d'unités amine et imine qui est surtout étudié et utilisé pour ses qualités de conducteur électronique. Elle a une structure en fonction de son état d'oxydation qui peut être décrite par la formule suivante [1] :



Ainsi, les principales formes de la polyaniline en fonction de la valeur de y sont :

- la forme réduite, $y=1$: leucoéméraldine base (LEB, jaune)
- la forme semi-oxydée, $y=0,5$: émeraaldine base (EB, bleue). La forme dopée de l'émeraaldine base, le sel d'émeraaldine (vert).
- la forme oxydée, $y=0$: pernigraniline base (PB, violette)

les formes (leucoéméraldine) et (pernigraniline) sont instables dans l'air. La forme semi-oxydée (éméraldine) est stable dans l'air et peut être conservée sans altérations chimiques. L'émeraaldine est la forme de polyaniline la plus étudiée.

- **Matière première : Le monomère (aniline)**

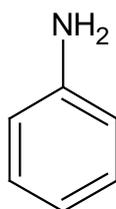


Figure II.1 : Structure de l'aniline

- **Propriétés physico-chimiques :**

L'aniline est un liquide, incolore quand il est fraîchement distillé mais sous l'action de la lumière et de l'air elle peut s'oxyder lentement et former une résine de couleur rouge-brune. Elle possède une odeur âcre caractéristique d'amine, détectable à de très faibles concentrations (de l'ordre de 0,5 ppm). L'aniline est aisément inflammable. Elle est légèrement soluble dans l'eau (3,5 % à 25 °C) et est miscible à la plupart des solvants organiques.

Les propriétés physicochimiques de l'aniline sont présentées dans le **tableau II.1**

Poids moléculaire	93,13 g/mol
pKa	4,6 a 25 °C
Moment dipolaire	1,13 ± 0,02 D
Point de fusion	-6,2 °C
Point d'ébullition	184,1 °C
Densité	1,022
Densité gaz / vapeur	3,3
Pression de vapeur	40 Pa à 20 °C
Point d'éclair	70 à 76 °C (en coupelle fermée)
Viscosité	4,4 mPa.s
Température d'auto-inflammation	615 à 630 °C (selon les sources)
Indice de réfraction	1,5863

Tableau II.1 :Les propriétés physicochimiques de l'aniline[2]

La polyaniline émeraldine sel est synthétisée selon le procédé standard développé par Mac Diarmid et al [3], c'est à dire par oxydation de l'aniline ($C_6H_5NH_2$) distillé en utilisant le peroxydisulfate d'ammonium ($(NH_4)_2S_2O_8$) comme oxydant, dans une solution d'acide sulfurique.

II.A.1.1.Mode opératoire

La PANI-ES est synthétisée avec un rapport molaire oxydant/monomère de 0,25. Dans un ballon de 250ml, on introduit 0.05 mole (1.86ml) d'aniline (99,5%) non distillée et 50 ml d'acide sulfurique à 1N sous agitation à une température comprise entre (0-5°C) pendant 30 min. La deuxième solution introduite dans une ampoule de 100ml contenant 1.14g de persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (98%) dissoute dans 50ml de H_2SO_4 1 N. Après avoir dissoudre l'aniline, on ajoute la solution de l'ampoule goutte à goutte pendant 30 min en gardant le mélange réactionnel sous agitation et une température de (0-5°C) durant 30 minutes.

Au début, la solution est incolore, après quelques minutes de l'ajout de la deuxième solution une coloration bleu verte claire va apparaître et une solution colloïdale donne un précipité vert foncé.

II.A.1.2.Purification :

Le produit formé (éméralidine sel) est filtré sous vide puis lavé avec l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage devient incolore, ensuite, le précipité est transféré dans un bécher pour le laver avec le méthanol pour éliminer les oligomères probablement formés puis à nouveau filtré sous vide, séché à l'étuve, ce dernier à une couleur verte foncée.

II.A.1.3.Mécanisme de la polymérisation de l'aniline :

Ce mécanisme cité dans la littérature [4,5], propose la formation des trois formes de la PANI (éméraldine base, pernigraniline et l'éméraldine sel) au cours de la synthèse de la polymérisation de l'aniline.

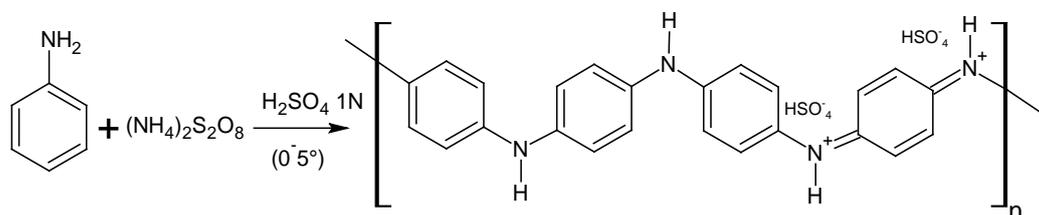


Figure II.2 : Réaction de la polymérisation de l'aniline.

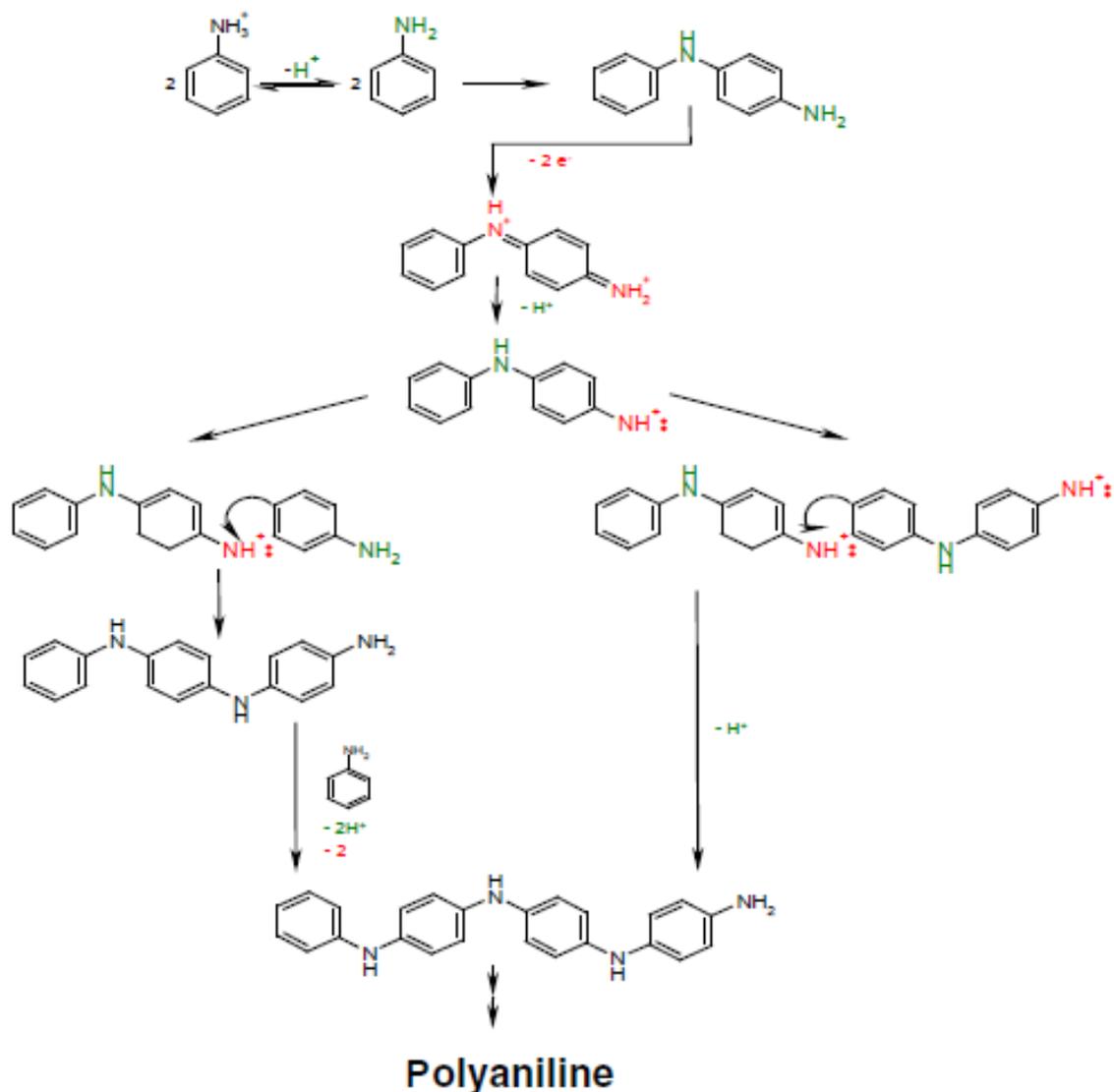


Figure II.2 : Mécanisme de polymérisation de l'aniline.

II.A.1.3. Le rendement de la réaction :

$R = (\text{Masse expérimentale} / \text{Masse théorique}) * 100\%$:

$$R = (0.64 / 1.86) = 0.33 * 100\% = 33\%$$

II.A.2. Méthode de caractérisation

Matériels utilisés :

-Spectrophotométrie UV-Visible :

L'analyse UV-Visible effectuée au laboratoire de physique Sciences et technologies de l'université IBN KHALDOUN (Tiaret) sur la polyaniline et le poly(m-aminophénol)

dissoutes dans le Diméthylsulfoxyde (DMSO) dans un spectromètre de model Opteviw. Le domaine de mesure pour les longueurs d'ondes est situé entre 200nm et 1000nm.

-Spectroscopie IR :

Les spectres IR des produits ont été réalisés sur un appareil Jasco FTIR4200 type A au laboratoire de chimie des polymères à l'université (Oran1). Les nombres d'ondes sont exprimés en cm^{-1} .

- Diffraction des rayons X :

Les analyses DRX des produits ont été réalisées au laboratoire de chimie des polymères à l'université (Oran1) et le laboratoire de synthèse et catalyse université IBN KHALDOUN TIARET.

- Analyse calorimétrique différentielle (DSC) :

Les thermogrammes DSC des produits ont été obtenus par un appareil du type NETZSCH DSC 204 F1 au laboratoire de chimie des polymères à l'université (Oran1).

II.A.2.1. Caractérisation de la PANI Par DRX :

La diffraction des rayons X permet l'étude de la structure cristalline d'un composé car les rayons X sont diffractés selon un profil très caractéristique. Dans le cas des polymères, la diffraction des rayons X est utilisée pour étudier l'arrangement et l'orientation des chaînes au sein du matériau. La caractérisation d'un composé par la diffraction des rayons X est basée sur la position et l'intensité des raies de diffraction. L'angle de diffraction 2θ est déterminé par la distance entre les plans de diffraction(d), qui sont calculés à l'aide de la loi de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{II.1})$$

n : ordre de diffraction ;

λ : longueur d'onde des rayons incidents ;

d : distance entre deux plans.

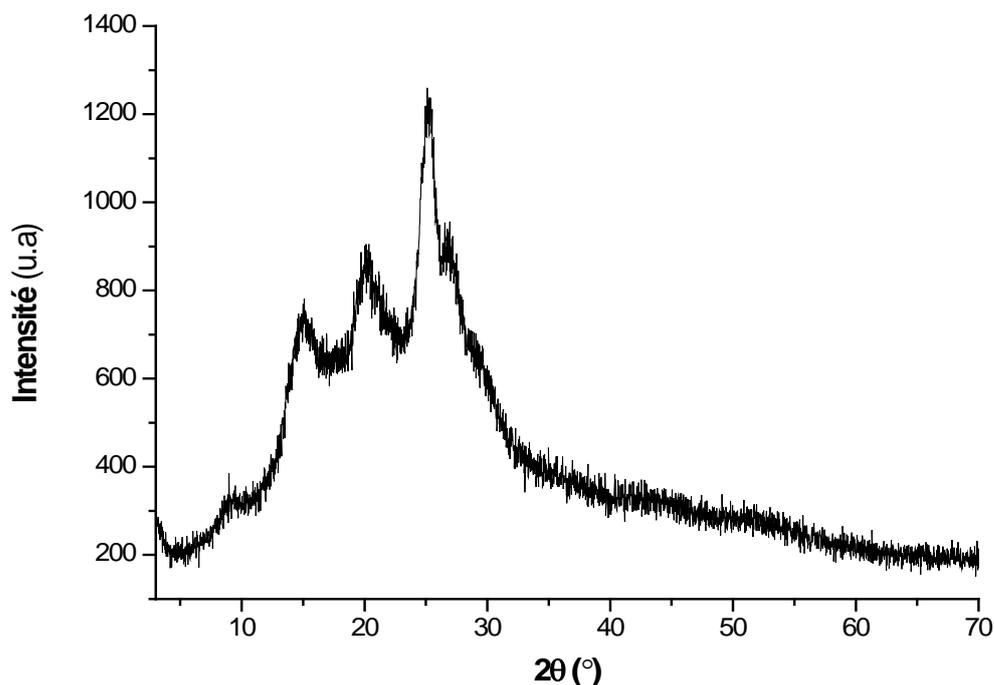


Figure II.3: Diffractogramme RX de la PANI-ES.

Le diffractogramme de la PANI-ES (**Figure II.3**) est constitué de raies plus ou moins étroites et intenses qui proviennent des zones ordonnées du matériau, et de raies diffuses et élargies due à l'existence de zone désordonnées.

La présence des réflexions à $2\theta \sim 8^\circ$ - 15° - 20° - 25° suggère un ordre partiel du matériau caractéristique d'un état conducteur [6]. Ces pics montrent la nature semi-cristalline de la PANI ES avec une variation de la distance inter-réticulaire d .

II.A.2.2. Caractérisation Par DSC :

Les mesures ont été effectuées sur 6.3mg d'un échantillon de polymère avec un instrument model TGA Q200 V24.4 Build 116. Le polymère PANI-ES mise dans une capsule en aluminium est chauffée avec une vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. La DSC est basée sur la mesure de la quantité de chaleur absorbée ou dégagée par un composé subissant un changement d'état physique ou chimique. Ce changement est initié par chauffage ou de refroidissement de l'échantillon à vitesse constante. Le thermogramme DSC de la PANI-ES, est présenté sur la (**Figure II.4**),

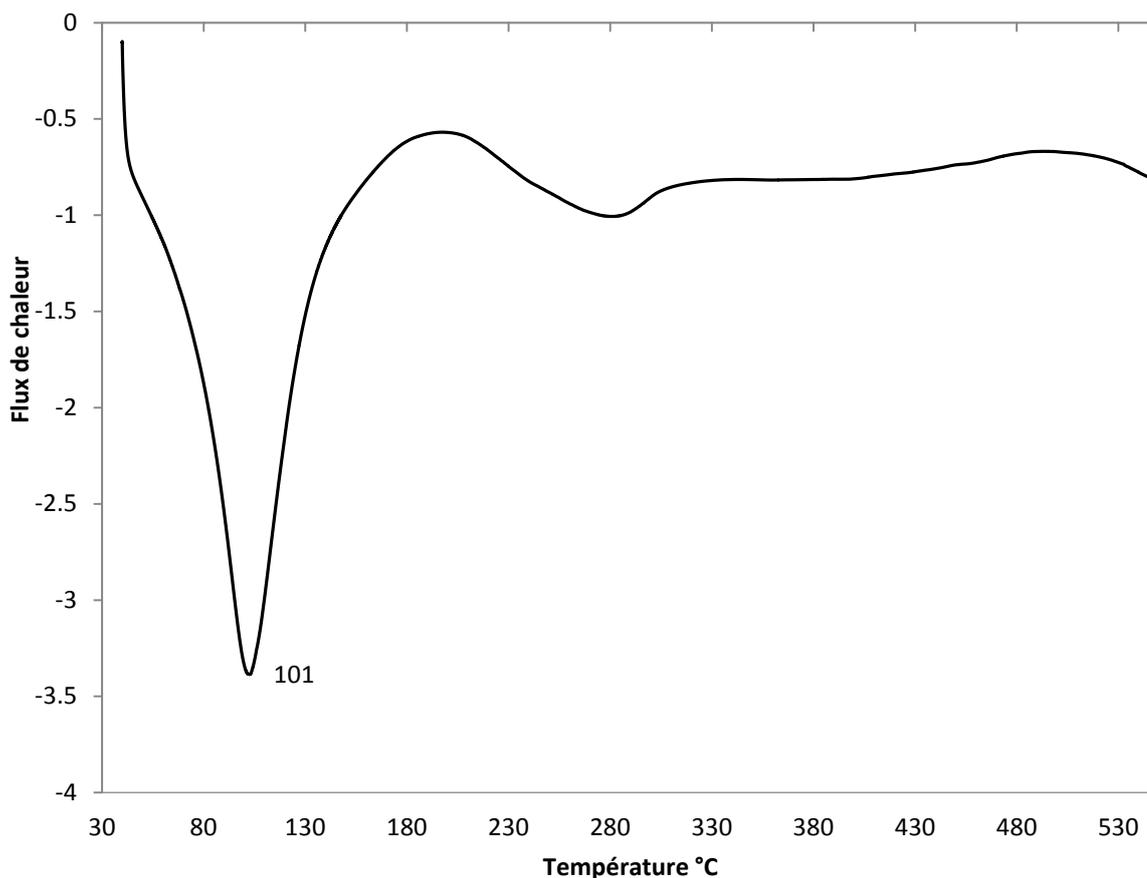


Figure II.4 : Thermogramme DSC de la PANI ES.

Le thermogramme DSC de la PANI-ES, présenté sur la (**Figure II.4**), montre un pic endothermique à 100°C, associé à l'évaporation de l'eau absorbée par le polymère, puisque la polyaniline est reconnu comme étant un polymère très hygroscopique suivi d'un réarrangement des chaînes causé par la perte d'eau.. Le premier pic exothermique entre 150 et 275 °C est lié la transition vitreuse pour une $T_g = 250^\circ\text{C}$, puisqu'il n'y avait aucune perte correspondante de poids à cet intervalle.

II.A.2.3. Analyse gravimétrique différentielle (ATG) :

L'analyse thermogravimétrique est une méthode thermique utilisée pour étudier la variation de la perte de masse d'un échantillon avec l'augmentation de la température. les mesures ont été effectuées sur 9.825mg d'un échantillon de polymère PANI-ES avec un instrument model TGA Q50 V20 .10 Build 36. Le thermogramme de la PANI-ES est présenté dans la figure II.5.

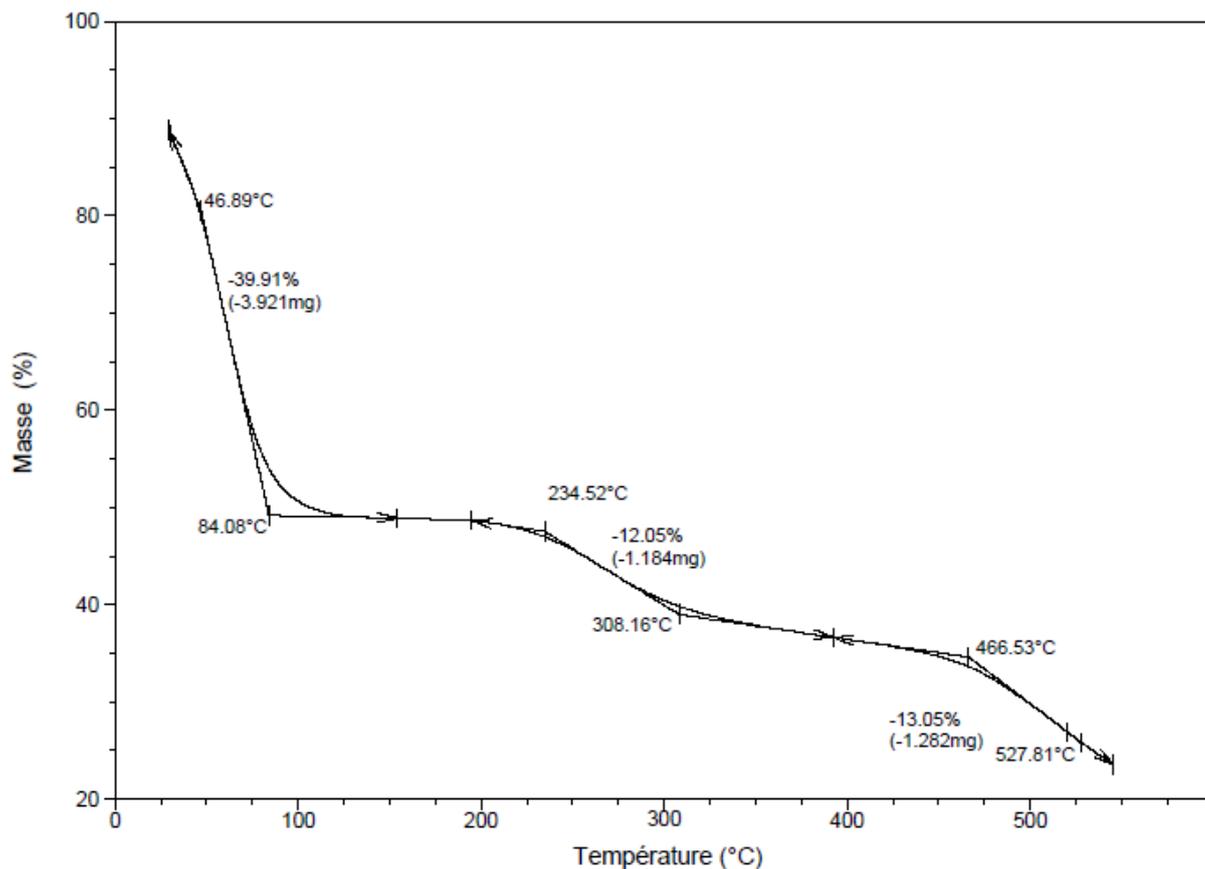


Figure II.5: Diagramme ATG de la PANI -ES.

Le thermogramme présenté dans la figure II.5 montre trois zones de perte de masse :

- La première zone donne une perte de masse graduelle de 39.91% entre 25 et 100°C. Cette perte est due à l'eau résiduelle absorbée par le polymère ;
- La deuxième perte observée entre 100-234°C estimée à 12% est liée au départ des molécules d'anion dopant. [7,8]
- 40% de la PANI-ES s'est montrée stable au delà de 466°C.
- La troisième perte observée entre 466-527°C estimée à 13% est liée à des faibles masses (les oligomères).
- On remarque que la dégradation du PANI synthétisé avec H₂SO₄, se produit autour de 466 ° C.

II.A.2.4. Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible :

Le spectre UV-visible de la polyaniline émeraldine sel est obtenu par l'analyse d'une solution du polymère réduit en poudre, bien dispersée dans le DMSO, sous agitation pendant 24h. Le spectre du monomère l'aniline selon la littérature est représenté dans la figure II.6

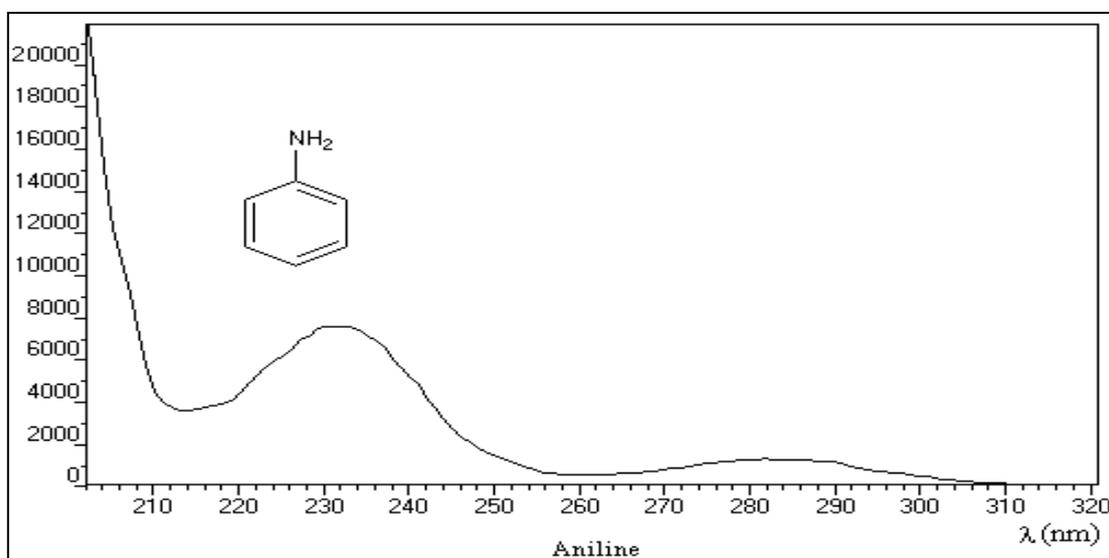


Figure II.6: Spectre UV de l'aniline [9]

Le spectre UV-Visible de la polyaniline émeraldine sel préparé en présence de l'acide sulfurique 1N est représenté dans la **figure II.7**.

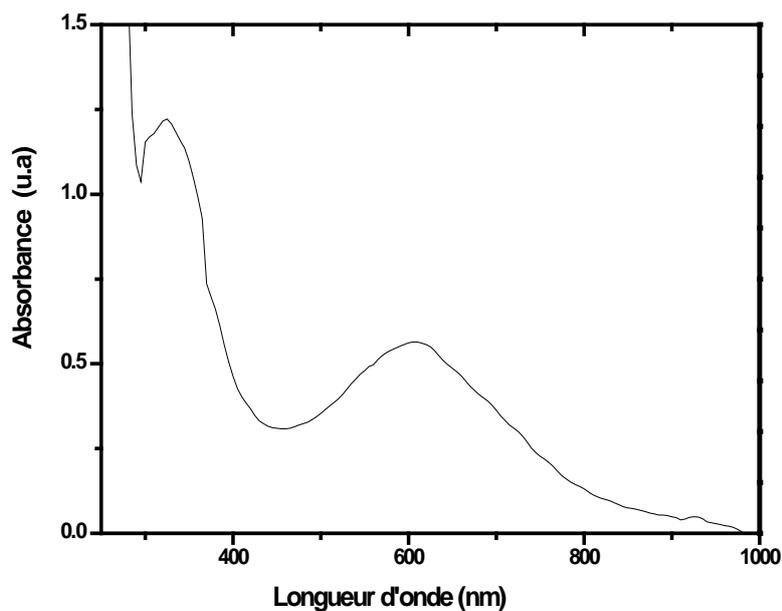


Figure II.7 : Spectre UV-visible de la PANI- ES

Le spectre d'absorption UV-Visible de l'échantillon PANI-ES présenté dans la **Figure II.7** montre deux bandes à 360, et 620 nm sont attribués respectivement à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, la transition de la bande polaron $\rightarrow \pi^*$ et la transition de la bande $\pi \rightarrow$ polaron [10]. Notons que la bande polaron est due aux ions du dopant H^+ et HSO_4^- .

II.A.2.5. Détermination de l'énergie de gap :

La méthode consistée à émerger une plaque en verre dans une solution concentrée du polymère PANI-ES pendant 30 minutes; après évaporation du solvant on obtient une couche mince du polymère déposée sur le verre. À l'aide d'un spectrophotomètre on mesure l'absorption. A partir des spectres d'absorption, nous avons déterminé l'écart Tauc (E_{Tauc}) [11], par l'extrapolation de la partie d'absorption forte vers les énergies faibles selon la relation $(\alpha \cdot hv)^{1/2} = f(hv)$, α le coefficient d'absorption déterminé par la relation suivante : $\alpha = 2,303A/d$. Les résultats obtenus sont présentés dans la (**Figure II.8**).

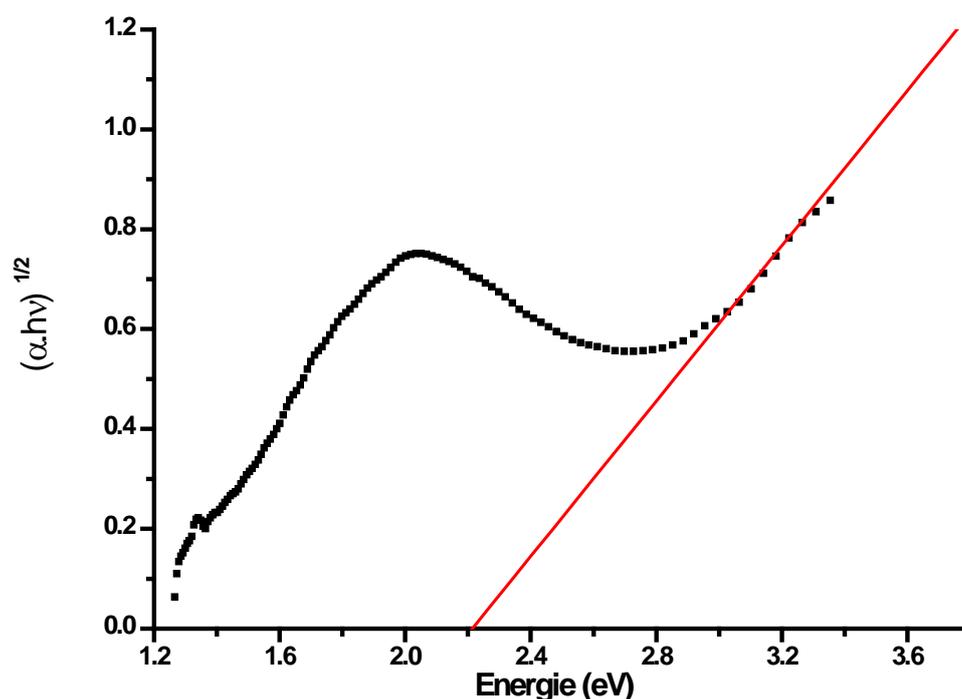


Figure II.8 : l'énergie du gap déterminée par extrapolation linéaire pour le PANI ES à température ambiante.

l'énergie du gap déterminée par extrapolation linéaire pour la PANI- ES à température ambiante présentée dans la figure **II.8** est de l'ordre de **2.2eV**

II.A.2.6. Par spectroscopie IR :

Le monomère : Le spectre IR du monomère (aniline) est représenté dans la (Figure II.9) :

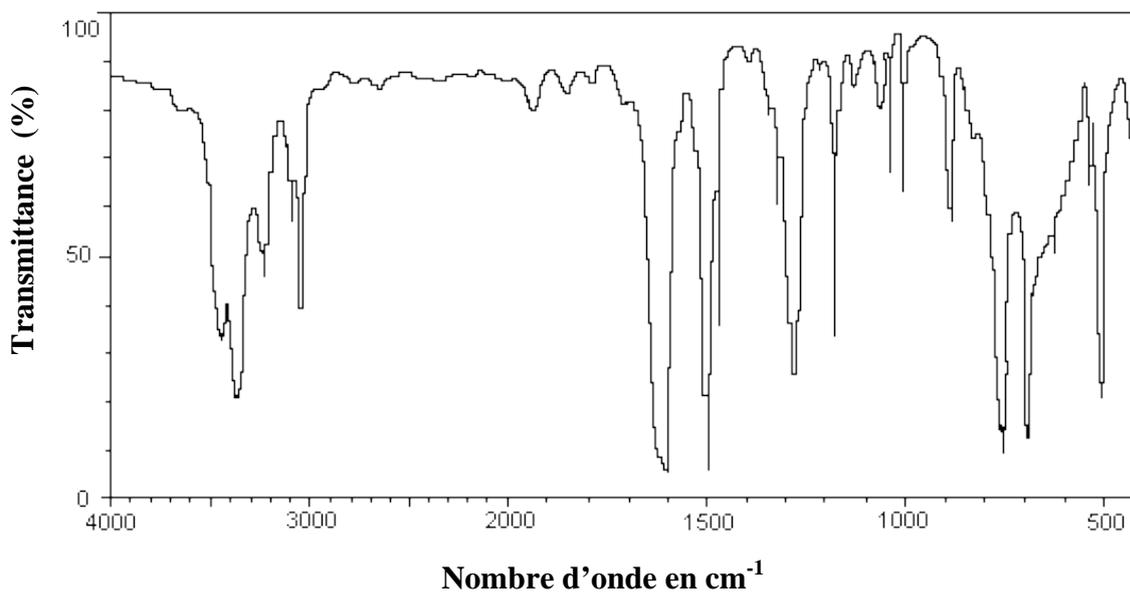


Figure II.9 : Spectre IR de l'aniline.[12]

Les deux bandes d'absorption à environ 3350 et 3450 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique de la liaison N-H de l'amine primaire du cycle aromatique. Les bandes entre 3000 et 3100 cm^{-1} sont associées aux vibrations d'élongation des liaisons C-H du cycle aromatique. Les deux bandes à environ 1500 et 1600 cm^{-1} sont dues à l'élongation des liaisons C=C du cycle aromatique. Celle à 1300 cm^{-1} est attribuée à l'élongation de la liaison C-N d'une amine aromatique. Les deux bandes à 700 et 750 cm^{-1} sont caractéristiques de la déformation hors plan des liaisons C-H d'un cycle aromatique monosubstitué. Le spectre IR du polyaniline est présenté dans la figure II.10

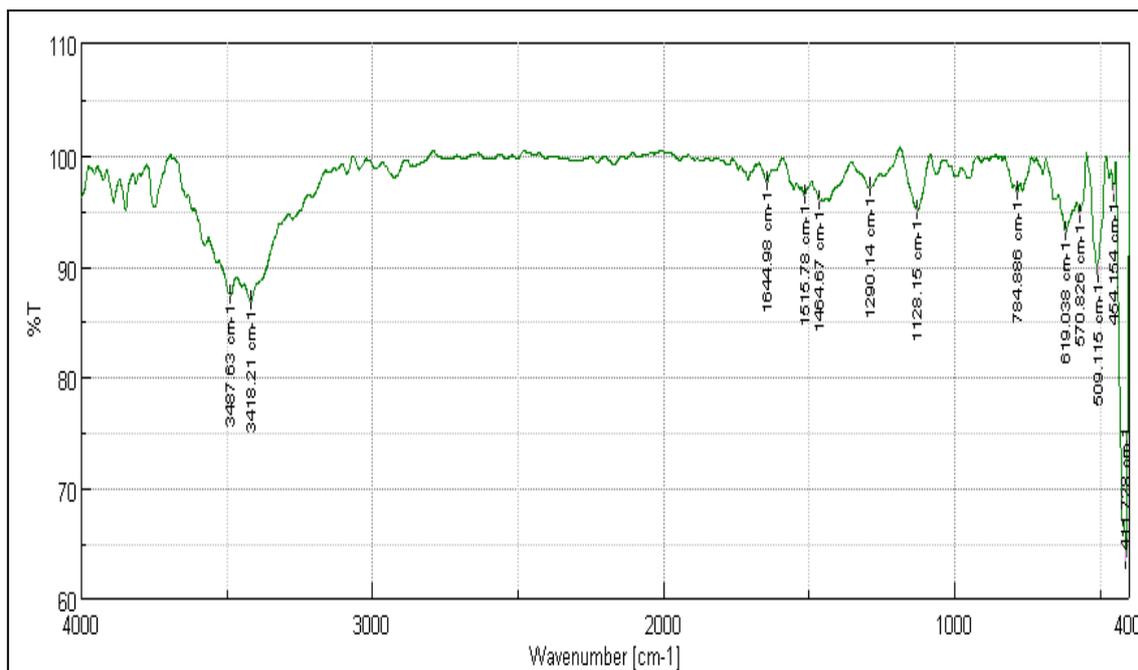


Figure II.10: Spectre IR de la PANI-ES.

D'après le spectre présenté dans la **Figure II.10**, nous avons relevé les informations suivantes:

Une bande située entre 3487.63 et 3418.21 cm^{-1} , elle correspond à l'élongation du groupement NH. Deux bandes à 1515.78 et 1464.67 cm^{-1} sont associés aux vibrations de valence de (C=N) du cycle quinoïde du système (N=Q=N) et (C-N) du cycle benzénoïde du système (N-B-N), Ces deux bandes sont très importantes puis qu'elles permettent d'obtenir des informations qualitatives sur le degré d'oxydation de la polyaniline.

La bande à 1290.14 cm^{-1} correspond à l'élongation (C-N) du polymère. La bande située à 1644.98 cm^{-1} est due à la conversion des cycles quinoïde en cycle benzoïde. Celle qui apparaît vers 1128.16 cm^{-1} correspond au mode de vibration (B-NH+=Q) formé lors de la protonation de la PANI. Cette bande confirme la protonation de l'éméraldine[13].

Enfin le pic situé à 784.889 cm^{-1} du à la déformation C-H hors le plan, sa présence est lié aux noyaux aromatiques, et à 509.115 cm^{-1} le pic correspond à la vibration du cycle aromatique de 1,4 disubstitué.

II.A.3. Synthèse de la polyaniline éméraldine base PANI EB :

L'éméraldine base est obtenue par traitement de la PANI-ES avec une solution de $\text{NH}_4 \text{OH}$ 1M sous agitation pendant 24heures Afin d'avoir une bonne déprotonation, la réaction est effectuée avec un large excès molaire de la base. L'éméraldine base obtenue est rincée à de l'eau distillé. Après séchage sous vide on obtient une poudre bleue de PANI-EB

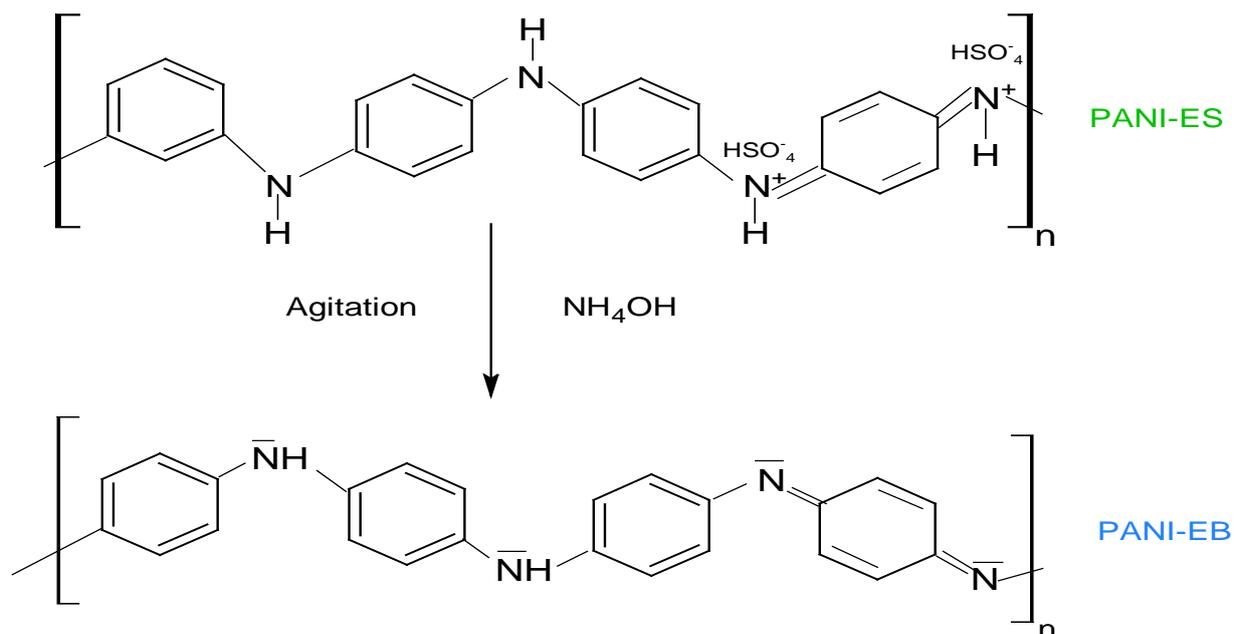


Figure II.11 : Mécanisme de préparation de la PANI-EB.

II.A.3.1. Caractérisation de la PANI-EB:

II.A.3.1.1 Par DRX : Le diffractogramme RX de la PANI-EB est présenté dans la figure II.12

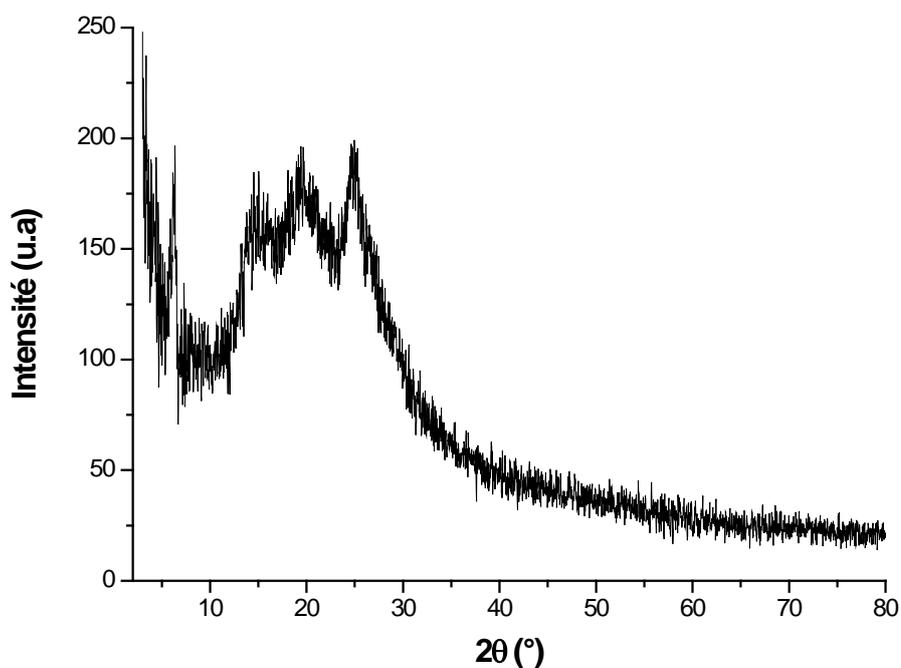


Figure II.12: Diffractogramme RX de la PANI-EB.

Le diffractogramme RX de la PANI-EB, présente des zones ordonnées et des zones désordonnées, avec l'apparition des pics intenses à ($2\theta = 15^\circ$, 20° et 25°) ce qui montre une caractéristique semi-cristalline de la PANI-EB..

II.A.3.1.2. Caractérisation thermique par ATG : Le thermogramme de la PANI EB est présenté dans la figure II.13

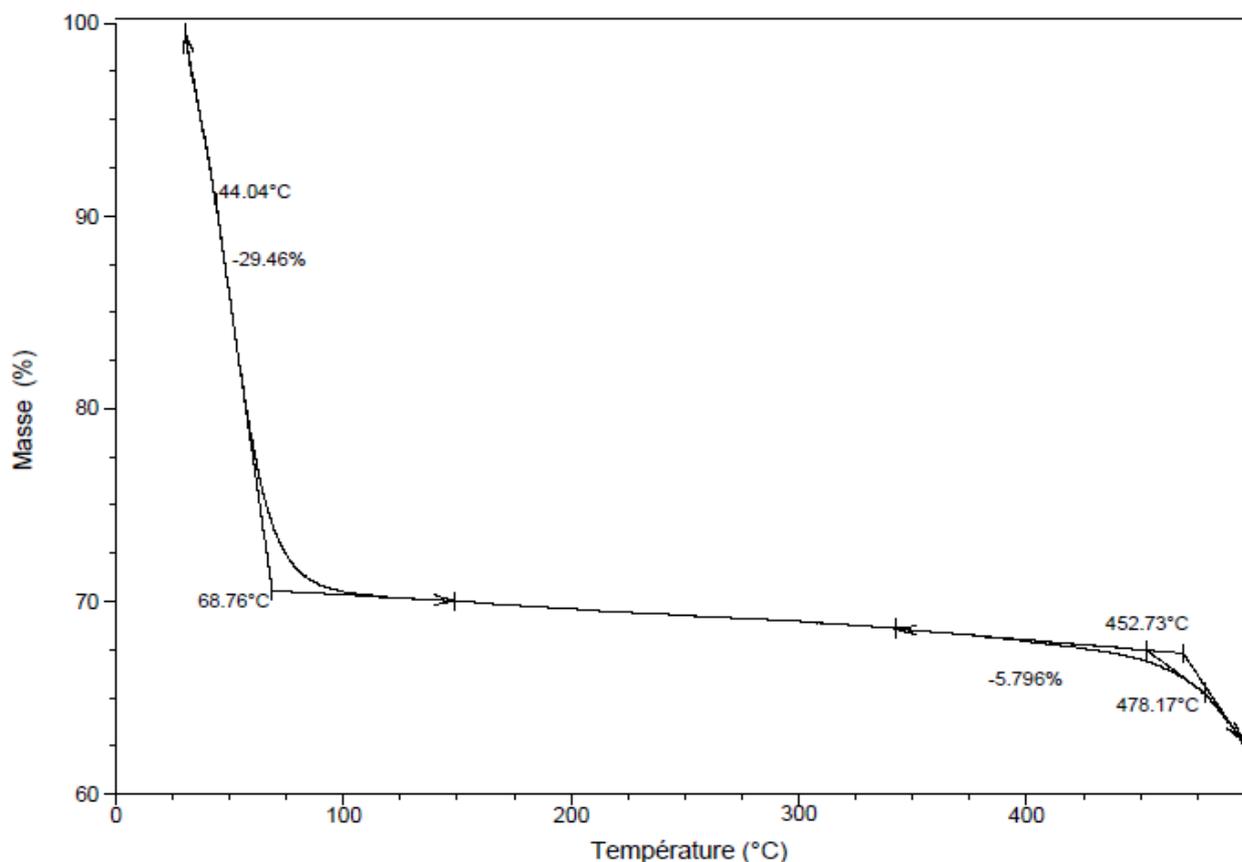


Figure II.13: Diagramme ATG de la PANI -EB.

Le diagramme ATG de la PANI-EB présente trois variations : la première est de 50 – 100 °C (perte de 29.46%), correspond à l'évaporation de l'eau absorbée par le polymère. La deuxième entre 100- 452 °C, où le polymère présente une conservation de sa masse. De 452- 478 °C une faible perte de masse, d'après cette température la masse du polymère montre une perte de (5.8%). L'analyse thermogravimétrique de la PANI-EB montre que ce polymère est stable jusqu'à 452°C. Cette stabilité thermique est principalement liée à leur structure moléculaire constituée d'unités amine ($-N-$), imine ($=N-$) et de l'hétéroatome d'azote incorporé entre les anneaux phényles sur la longueur de la chaîne. De plus, les interactions inter-chaînes ont pour effet d'augmenter la rigidité et la stabilité du polymère.

II.A.3.1.3. Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible :

Le spectre UV-visible de la PANI-EB dispersée dans le DMSO est représenté dans la figure II.14.

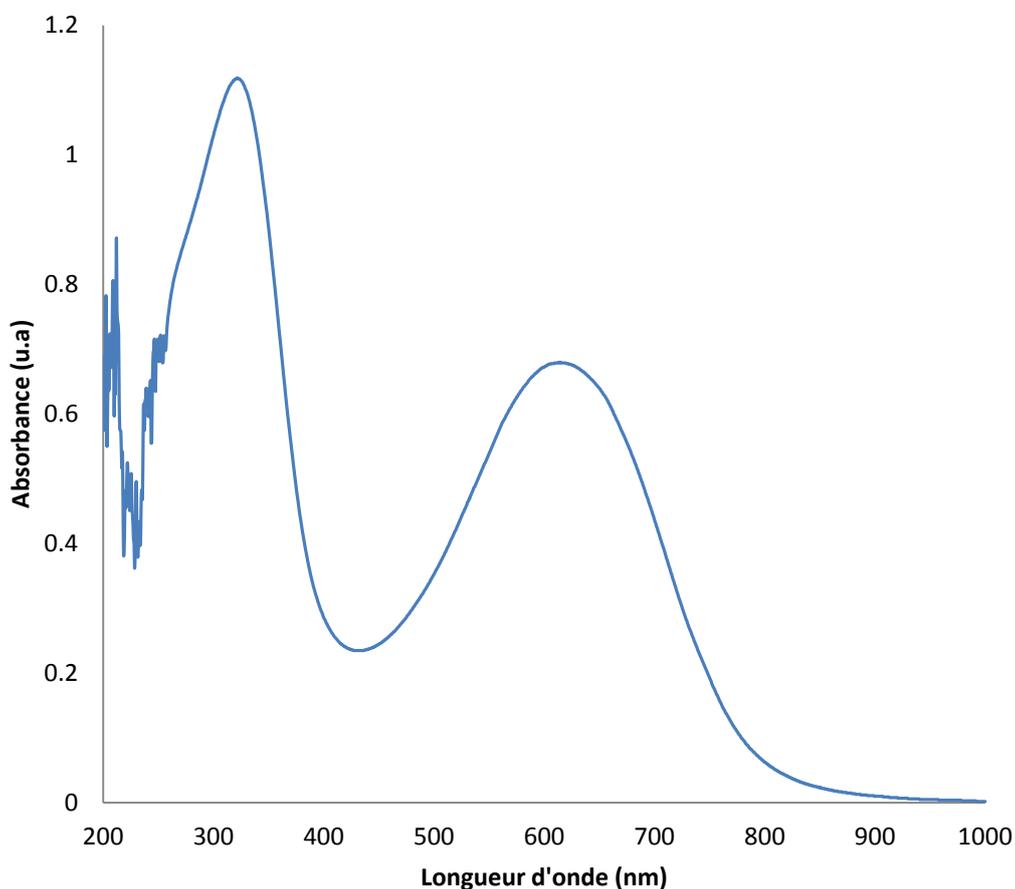


Figure II.14 : Spectre UV-visible de la PANI- EB

II.A.3.1.4. Détermination de l'énergie de gap :

A partir de ces spectres de transmission et en se basant sur la relation de TAUC , la valeur du gap optique est déterminée en traçant $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ en fonction de $(h\nu)$ et en extrapolant à $(\alpha \cdot h\nu)^2 = 0$ de la partie linéaire , les résultats obtenus sont présentés dans la (Figure II.15).

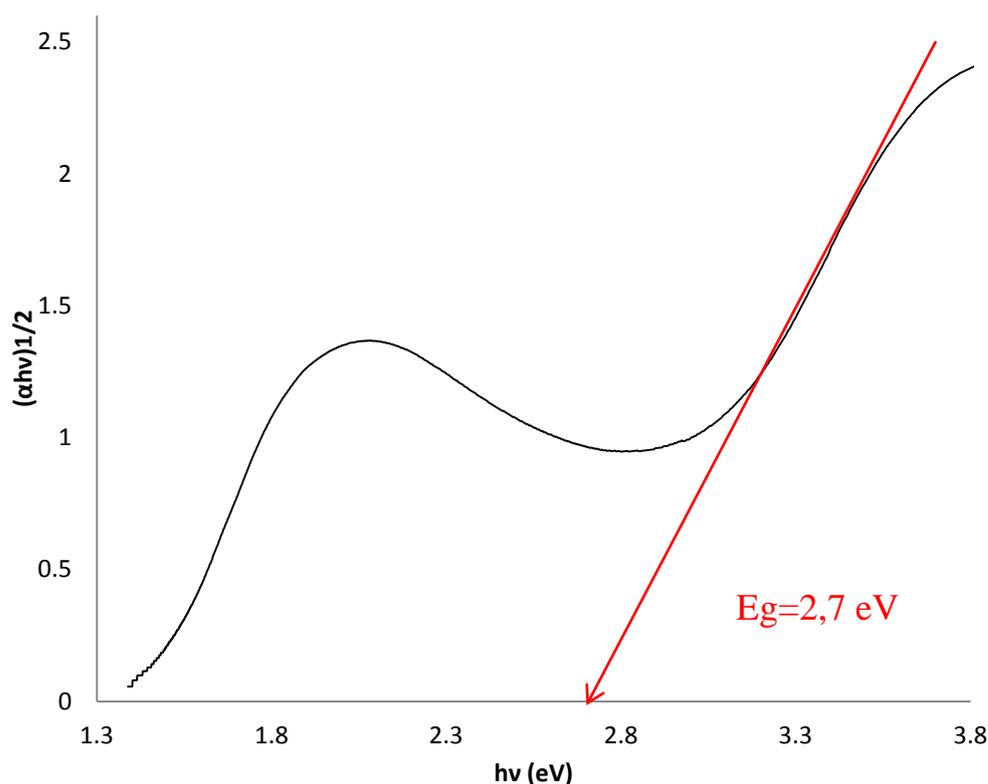


Figure II.15 : l'énergie du gap déterminée par extrapolation linéaire pour le PANI ES à température ambiante.

D'après le graphe présenté dans la figure II.15 l'énergie du gap optique du PANI-EB obtenu par extrapolation est de l'ordre de 2,7 eV.

II.A.4. Solubilité

La polyaniline est généralement insoluble dans les solvants organiques et en milieu aqueux. DESURVILLE ET COLL [14] et DORIOMEDOFF [15] ont trouvé que la solubilité de la polyaniline est faible même dans les solutions très acides.

En raison de son insolubilité, la polyaniline n'a pu être utilisée comme inhibiteur de corrosion [16,17]. Actuellement, pour obtenir un polymère soluble, deux méthodes sont utilisées :

- La formation d'un sel de polymère avec utilisation d'un agent dopant anodique qui favorise la dissolution. S.LI et COLL o, réussi à synthétiser une polyaniline soluble en utilisant un agent dopant de large taille moléculaire tel que l'acide toluène-p-sulfonique, acide sulfanilique [18].

- La synthèse du polymère à base d'aniline substituée avec des groupements appropriés ; capables d'exercer une tension stérique sur les cycles phénol adjacents ce qui rend la chaîne du polymère plus flexible et peut aboutir un polymère soluble [19].

Afin de résoudre les problèmes d'insolubilité et d'infusibilité reliés à la forte rigidité de la polyaniline, on synthétisa un polymère portant des substituants flexibles sur la chaîne principale. L'incorporation de groupements, tels que les groupements $-CH_3$, $-OH$ et $-SO_3H$ en position 2 et 3 des cycles aromatiques, ainsi que sur les atomes d'azote du polymère, permit de dissoudre la polyaniline dans plusieurs solvants organiques [20-23]. Cette nouvelle stratégie entraîna la caractérisation de nouveaux matériaux. Cependant, une diminution importante de la conductivité électrique est remarquée. [24, 25].

II.B. Le poly(*m*-aminophénol)

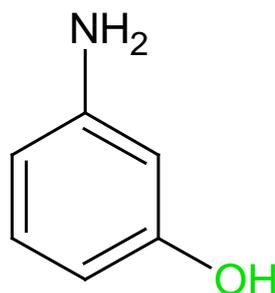
Les aminophénols sont des matériaux électrochimiques intéressants car, contrairement à l'aniline et aux autres anilines substituées, ils possèdent deux groupes ($-NH_2$ et $-OH$) qui peuvent être oxydés. Par conséquent, ils peuvent montrer un comportement électrochimique ressemblant aux anilines et aux phénols [26].

Dans le présent travail, le poly Meta aminophénol (PMAP) a été synthétisé par une méthode d'oxydation chimique et caractérisé par différentes techniques spectroscopiques. On tente ici d'étudier les propriétés optiques et électriques de ce matériau.

La poly(*m*-aminophénol) est un polymère constitué d'unités amine et hydroxyle qui est surtout étudié et utilisé pour ses qualités de conducteur électronique [27]. Ce polymère peut être préparé selon deux méthodes, l'une chimique et l'autre électrochimique. Chacune consiste à oxyder le *m*-aminophénol en milieu acide. Bien que la méthode électrochimique s'avère utile pour obtenir le polymère sous forme de films, on utilise généralement un oxydant chimique pour produire facilement de grandes quantités de polymère sous forme de poudre. Dans chacun des cas, le produit final est le résultat d'un couplage préférentiel tête-queue entre les molécules oxydées de *m*-aminophénol.

II.B.1 Synthèse de poly(*m*-aminophénol)

Les PMAP ont été synthétisés par polymérisation oxydative chimique de *m*-aminophénol en milieu acide aqueux avec de l'APS comme agent oxydant selon la procédure décrite par Pron et al. [28]

II.B.1.1 Matières premières le monomère(meta-aminophénol):**Figure II 14.** Structure de m-aminophénol**II.B.1.2. Propriétés physico-chimiques de m-aminophénol**

Les propriétés physicochimiques du m-aminophénol sont présentées dans le tableau II.1

Poids moléculaire	109,1259 g/mol
Masse volumique	1,02 g·cm ⁻³
T° ébullition	164 ° C à 11 mmHg
T° fusion	120-124 ° C
État physique	Solide blanc
Coefficient de partage (eau/huile)	0,69
Solubilité dans l'eau	légèrement soluble dans l'eau

Tableau II.1 :Les propriétés physicochimiques du m-Aminophénol**II.B.1.3 Protocole de Synthèse du poly(m-aminophénol) :**

Le poly(m-aminophénol) est synthétisé selon le procédé standard développé par Mac Diarmid et al [3], c'est à dire par oxydation de m-aminophenol par le peroxodisulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈) ou Dichromate de potassium (K₂Cr₂O₇) , dans une solution d'acide sulfurique

Le poly(m-aminophénol) est synthétise avec un rapport molaire oxydant/monomère de 1. Dans un ballon de 250ml on introduit (0.02 g) m-aminophenol et 50 ml d'acide sulfurique 0,1N sous agitation à une température comprise entre (0-5°C) pendant 30 minutes. Dans une ampoule de 100 ml on introduit une solution contenant 1.17g de le peroxodisulfate

d'ammonium $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ et 50 ml de H_2SO_4 de concentration 0,1N. Après avoir dissoudre le m-aminophénol on ajoute la solution de l'ampoule goutte à goutte pendant 30min en gardant le mélange réactionnel sous agitation et température constante pendant 5heurs [29], .

Au début, la solution est incolore, après quelques minute de l'ajout de la deuxième solution une coloration brune va apparaitre et une solution colloïdale donne un précipité. après le produit final a une couleur noir

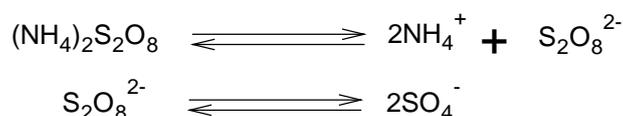
II.B.1.4.Purification

Le précipité formé est filtré sous vide puis lavé à l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage soit incolore, et lavé encore avec le méthanol pour éliminer les oligomères probablement formés puis a nouveau filtré sous vide, séché à l'étuve, à 60 °C.

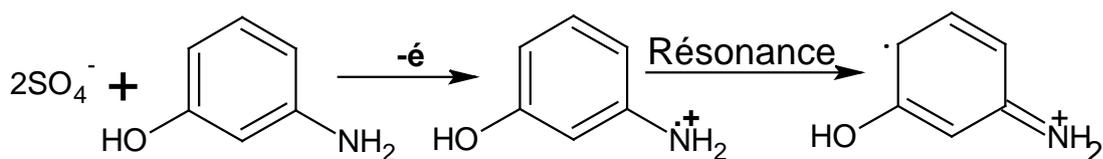
II.B.1.5 Mécanisme de polymérisation de poly(m-aminophénol):

le mécanisme proposé de la polymérisation d'après la littérature est le suivant [30] La polymérisation est initiée par l'oxydation du monomère en un cation radical (stabilisé par résonance).

Etape 1 :



Etape 2 :



Dans la prochaine étape, des mécanismes de couplage sont proposés:

Couplage de deux cations radicaux.

Dans l'étape de propagation, le dimère est oxydé en un cation radical et il peut alors s'ajouter au cation radical constitué par l'oxydation du monomère ou à un autre dimère-type cation radical. La chaîne de polymère obtenue par l'intermédiaire du couplage décrit ci-dessus

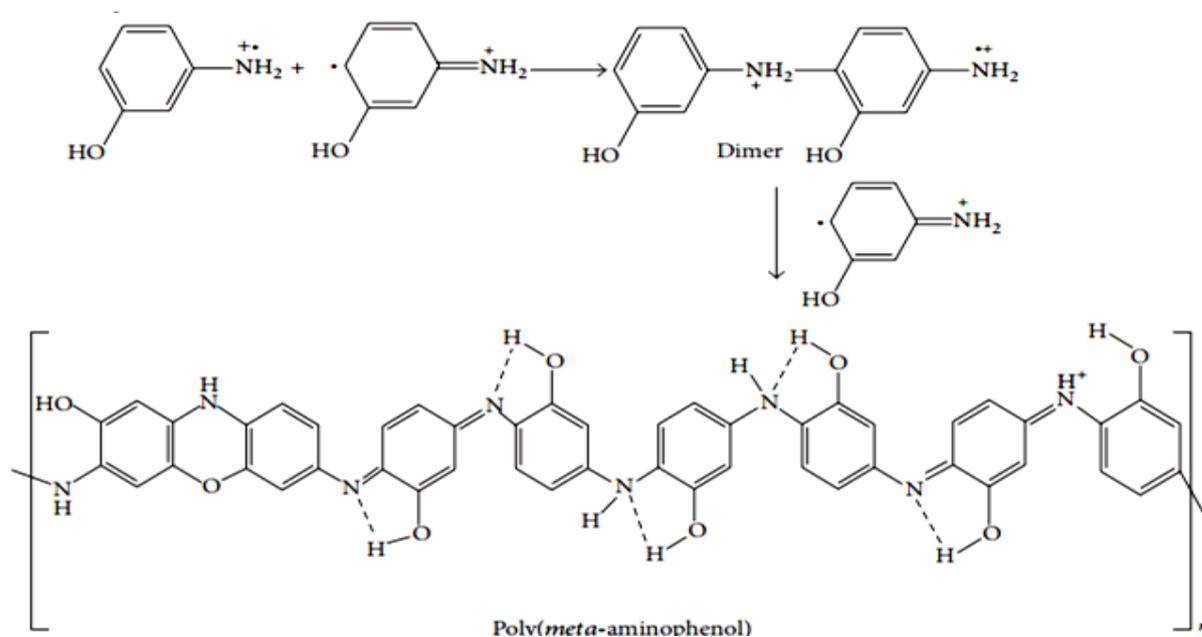


Figure II.15 : Mécanisme de polymérisation de poly(*m*-aminophénol)

II.B.1.6 Le rendement de la réaction : le rendement de la réaction est calculé après l'élimination des oligomères de la poly(*m*-aminophénol).

$$R = \frac{\text{Masse expérimentale}}{\text{Masse théorique}} * 100\%$$

$$R = \frac{0.67}{1.86} * 100\% = 36\%$$

II.B.2.Caractérisation de Poly(*m*-aminophénol)

II.B.2.1. Caractérisation par Spectroscopie UV-Visible :

Un échantillon de polymère, réduit en poudre, bien dispersée dans le DMSO sous agitation pendant 24 heures, et analysé par spectromètre UV-Visible. Le spectre UV-visible du PMAP est présenté dans la **figure II.16**.

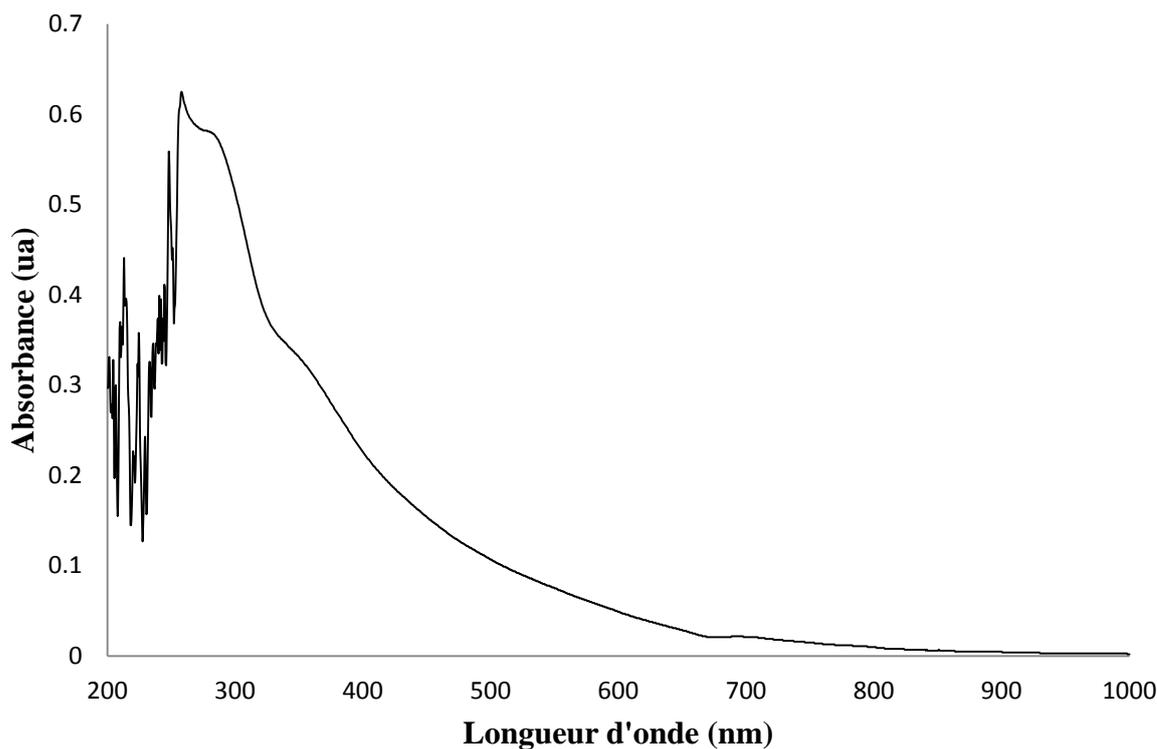


Figure II.16: spectre UV-Visible de PMAP dans le DMSO.

Le spectre UV-visible présenté dans la **figure II.16** consiste en un pic d'absorption majeur, ce pic à 280 nm est affecté à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du anneaux phényle qui est liée à l'étendue de la conjugaison entre les cycles phényle dans la chaîne polymère. le conjugaison étendue de orbitale π est dit être responsable pour la conductivité qui nécessite la coplanarité des atomes impliqué dans la délocalisation π -électron pour un maximum interaction par résonance.

II.B.2.2. Détermination du gap optique du Poly(meta-aminophénol):

A partir de ces spectres de transmission et en se basant sur la relation de TAUC, la valeur du gap optique est déterminée en traçant $(\alpha \cdot hv)^2$ en fonction de (hv) et en extrapolant jusqu'à $(\alpha \cdot hv)^2 = 0$ de la partie linéaire, les résultats obtenus sont présentés dans la (**Figure II.17**).

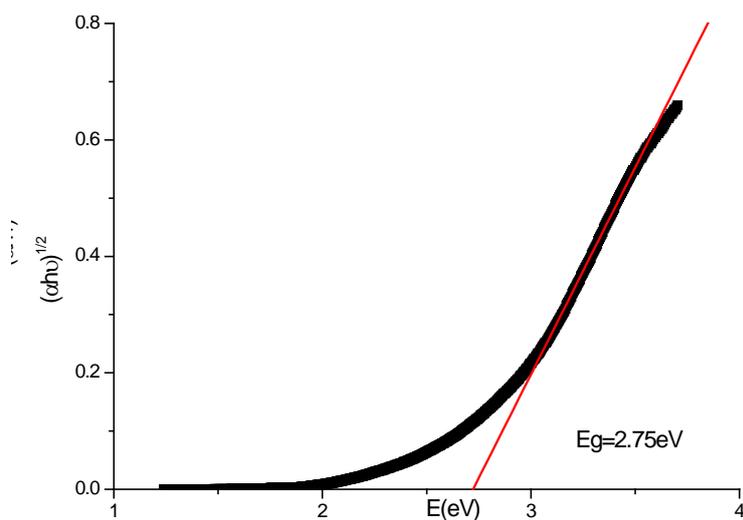


Figure II.17: Energie de gap de la PMAP déterminée à température ambiante

D'après le graphe présenté dans la **figure II.17** l'énergie du gap optique du poly(*m*-aminophénol) obtenu par extrapolation est de l'ordre de 2,75 eV. Comme l'énergie de gap des semi-conducteurs se situe entre 0 et 3 eV, nous pouvons donc déduire que le polymère PMAP a un caractère d'un semi-conducteur.

II.B.2.3. Caractérisation par Spectroscopie Infra-Rouge :

Le spectre infra rouge de poly(*m*-aminophénol) est présenté dans la figure II.18.

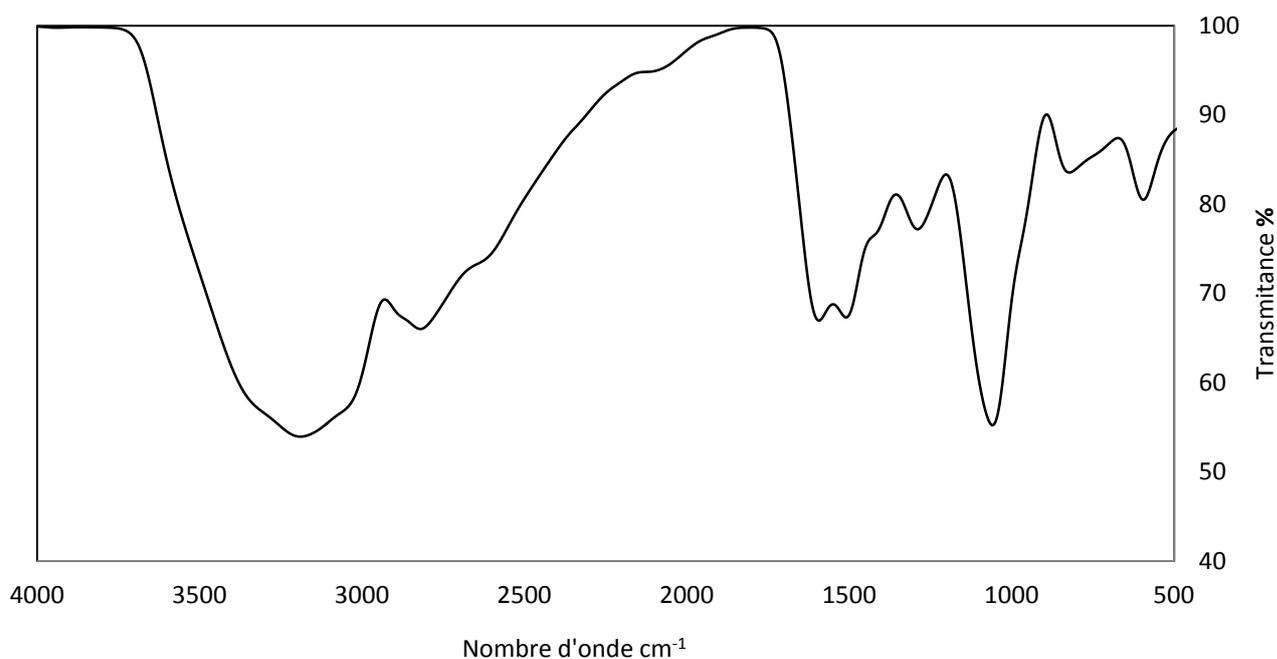


Figure II.18 : Spectre IR de la PMAP

Le spectre IR de PMAP présenté dans la **figure II.18** représente des bandes entre **600 à 910** correspondent à la vibration de déformation des liaisons **=C-H** aromatique et Le pic à **1140 cm^{-1}** est attribué à l'étirement de la liaison **C-O**

La bande de vibration **1289 cm^{-1}** correspondent à de liaison **C-N** de amine aromatique, indiquant formation d'une structure **C-N-C** dans le polymère.

et aussi les bandes entre **1516 cm^{-1}** à **1610 cm^{-1}** sont attribués à des vibrations de la double liaison **C=N** et **C=C**

La bande **3400 cm^{-1}** correspondent à la vibration d'élongation des liaisons **O-H** et **N-H**, la bande vers **3100 cm^{-1}** correspondent à la vibration d'élongation des liaisons **-CH** aromatique

II.B.2.4.Caractérisation morphologique par DRX : Le diffractogramme du poly(m-aminophénol) est présenté dans la figure II.19. l'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée au laboratoire de synthèse et de catalyse à l'université Ibn Khaldoun Tiaret, à l'aide d'un diffractomètre RX de marque Mini Flex 600 W.Rigaku.

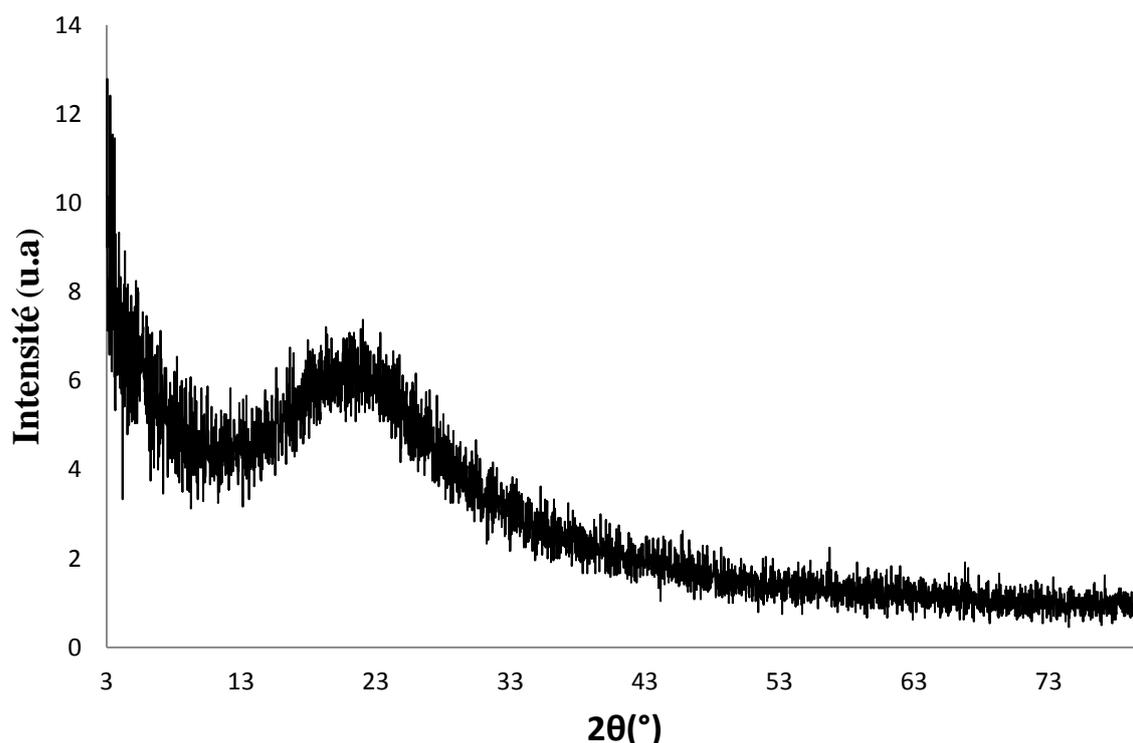


Figure II 19 : Diffractogramme RX de la PMAP .

D'après la figure II.20, le diffractogramme du poly(m-aminophénol) est constitué de raies diffuses et élargies due à l'existence de zone désordonnées, ce qui montre que le l'échantillon de poly(m-aminophénol) synthétisé a une structure semi-cristalline.

II.C.Conclusion :

La synthèse de poly(*m*-aminophénol) a été effectuée par voie chimique analogue à celle de la préparation de son polymère parent le polyaniline émeraldine sel, par oxydation avec le persulfate d'ammonium en présence de H₂SO₄. Les méthodes d'analyses utilisées (IR ; UV-Visible) dans la caractérisation de ces matériaux nous à donner des résultats sur les structures des polymères synthétiés en accord avec celles obtenus dans la littérature.

Le poly(*m*-aminophénol), légèrement soluble dans le DMSO présente une l'énergie du gap optique de 2,75 eV, ce qui nous permet de dire que le PMAP a un caractère d'un semi-conducteur. La caractérisation par DRX nous à permet d'identifier la structure semi-cristalline du PMAP.

References bibliographiques

- [1] Nicolas-Debarnot, D. and Poncin-Epaillard, F., *Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors*. *Analytica Chimica Acta*, 2003. **475**(1-2): p. 1-15.
- [2] David R. Lide, *Handbook of chemistry and physics*, Boca Raton, CRC, 16 juin 2008, 89^e éd.
- [3] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, M. Halppern, W. S. Huang, S. L. Mu, N. L. D. Somasiri, Polyaniline-interconversion of metallic and insulating forms, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121, 173, (1985).
- [4] M. Breitenbach, K.H. Heckner, *J. Chem. Electroana*, 43, p.267 (1973).
- [5] Y. Wei, G.W. Jang, C.C. Chan, K.F. Hsueh, R. Hariharan, S.A. Patel, C.K. Whitecar, *J.Chem. Phys*, 94, p.7716 (1990).
- [6] :Z.M. Zhang, Z.X. Wei, M.X. Wan, (2002) :35. p. 5937–5942.
- [7] . Rodrigues, P. C.; de Souza, G. P.; Neto, J. D. D. M.; Akcelrud, L. *Polymer.*, **2002**, 43, 5493-5499.
- .
- [8] . Lili Ding, Xingwu Wang, R.V. Gregory, *Synthetic Metals.*, **1999**, 104, 73–78
- [9] G. Dupuis (Cours de chimie Organique - Lycée Faidherbe de Lille)
- [10] D.Li et R. Kaner,(2007) : How nucleation affects the aggregation of nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry* 17.2279.
- [11] J. Tauc and A. Meuth, *J. Non-Cryst. Solids* 8-10, 569 (1972).
- [12] . Chavanne – A. Jullien – G.J. Beaudoin E. Flamand *CHIMIE ORGANIQUE EXPERIMENTALE - M Edition BELIN*, p. 584-761).
- [13] : S.Komarneni, A. Fyfe, G.J. Kennedy,(1986) : *Clays and Clay Miner.* 34. p .99-102.
- [14]: V.C.Famer. *Layered silicates*(1974) : monograph .*Miner.Soc.*4 . London .p.331-363.
- [15] M. Doriomedoff, F .H/ Cristofini, R. De Surville, M. Josefowicz, L. T. Yu et R. Buvet, *J. Chim. Phys*, 68(1971)1055.
- [16] S. Sathyanara Yanan, Balakrisham, S. K. Dhawan et D. C. Trivedi. *Electrochemica Acta*, vol 39 n°6(1994)pp 831-837.
- [17] S. Sathyanara Yanan, S. K. Dhawan et D. C. Trivedi et Balakrisham. *Corrosion science* vol 33 n°12(1992)pp 1831-1837.
- [18] S, Li, Y. Cao et Zxue. *Synth. Net*, 20 (1987) 141.
- [19] Y. Wei, W. w. Focke. g .e. w nek. A. Ray et A. G. Mac Diarmid. *J Phys. Chem* 93 (1989) 495.
- [20] W. Y. Zheng, K. Levon, J. Laakso, J. -E. Osterholm, *Macromolecules*, 27, 7754 (1994).

- [21] M. Y. Hua, Y. N. Su, S. A. Chen, *Polymer*, *41*, 813 (2000).
- [22] W. Y. Zheng, K. Levon, T. Tapani, J. Laasko, E. Osterholm, *Polym. J.*, *28*, 412 (1996).
- [23] N. Comisso, S. Daolio, G. Mengoli, R. Salmaso, S. Zecchin, G. Zotti, *J. Electroanal. Chem.*, *E349*, 29 (1988).
- [24] Y. Cao, P. Smith, A. J. Heeger, *Synth. Met.*, *48*, 91 (1992).
- [25] T. E. Olinga, J. Fraysse, J. P. Travers, A. Dufresne, A. Pron, *Macromolecules*, *33*, 2107 (2000).
- [26] M. Gerard, A. Chaubey, and B.D. Malhotra, *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 17, 345, 2001.
- [27] E. Hur, G. Bereket, B. Duran, D. Ozdemir, and Y. S ¸ahin, “Electropolymerization of *m*-aminophenol on mild steel and its corrosion protection effect,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 60, no. 2, pp. 153–160, 2007.
- [28] Pron A, Genoud F, Menardo C, Nechtschein M. The effect of the oxidation conditions on the chemical poly
- [29] Rivas BL, Sánchez CO, Bernede J-C, Mollinié P. Synthesis, characterization, and properties of poly(2- and 3-aminophenol) and poly(2- and 3-aminophenol)-Cu(II) materials. *Polym. Bull.* 2002;49:257–264.
- [30] J. Roncali, *Chemical Reviews* 97,173 (1997).

Chapitre III

Synthèse et caractérisation de poly(thiophène-co-p- méthoxybenzaldéhyde)

III.A. Introduction

Beaucoup de travaux ont été réalisés sur la polymérisation des benzaldéhydes avec divers monomères hétérocycliques à cinq chaînons [1]. Ce chapitre est consacré à la synthèse d'un polymère soluble le poly(thiophène-p-méthoxybenzaldéhyde) et sa caractérisation par les méthodes spectroscopiques (IR, UV, RMN ^1H , RMN ^{13}C), les caractérisation thermiques (DSC, ATG), les propriétés optiques et électriques, en passant par la synthèse et la caractérisation du polythiophène.

III.B. Synthèse et caractérisation de polythiophène

Le thiophène est un composé organique hétérocyclique aromatique. C'est un liquide limpide incolore ayant une odeur qui rappelle celle du benzène. La réaction de polymérisation du thiophène conduit au polythiophène PTh.

Le PTh peut être synthétisé chimiquement de différentes manières. Les deux voies de synthèse les plus connues sont l'oxydation du thiophène ou du bithiophène par le chlorure ferrique [2] et la polycondensation du 2,5-dibromothiophène [3].

La réaction doit être effectuée sous atmosphère anhydre car l'oxydant utilisé est très sensible à l'eau. Le polymère est synthétisé à l'état dopé positivement puisque le potentiel de polymérisation est supérieur au potentiel de dopage positif du polymère. Il faut donc dédoper le polymère après synthèse pour obtenir un matériau neutre, en le lavant au méthanol et à l'eau. Cependant, Sugimoto et al ont mis au point un protocole de polymérisation chimique du polythiophène par le chlorure ferrique avec une optimisation du rapport oxydant / monomère à 4 [2]. Une explication de cet excès a été proposée par Niemi et al. [4] mettant en cause d'une part l'inertie chimique de la phase soluble du chlorure ferrique (sous forme dimérisée Fe_2Cl_6),

III.B.1. Synthèse de polythiophène

Avant son utilisation le thiophène est distillé et met dans le réfrigérateur. Dans un récipient double paroi de 100ml on dissout 6,5 g de FeCl_3 anhydre dans 50ml de chloroforme afin d'obtenir une solution saturée. La suspension de FeCl_3 est agitée afin d'obtenir un milieu oxydant homogène. Ensuite 2,5 g de monomère le thiophène sont dissous dans 50 mL de chloroforme, Le monomère est ensuite ajouté lentement au milieu oxydant. Ainsi, durant tout le temps de l'ajout, l'oxydant est en excès par rapport au monomère. On laisse la réaction se poursuivre pendant 6 heures dans la glace (0°C) sous agitation, la coloration de la solution devient noir. Après cela, on laisse le mélange réactionnel à la température ambiante agité

pendant 18 heures. La réaction est stoppée par l'ajout de 200 mL de méthanol. Celui-ci neutralise l'oxydant en excès. La poudre est ensuite filtrée et lavé plusieurs fois au méthanol. Le lavage est estimé suffisant lorsque le filtrat est limpide. Le polymère est séché 24 heures à 100°C. Il se présente sous la forme d'une fine poudre de couleur rouge brique.

III.B.1.1 Mécanisme réactionnel

Le mécanisme de polymérisation est initialisé par l'oxydation chimique de monomère par le FeCl₃ conduit à la formation de radicaux cations. L'étape suivante est le couplage chimique de deux radicaux cations, qui conduit à un dimère après la perte de deux protons. Le dimère est ensuite réoxydé, formant de nouveau un radical cation susceptible de se coupler avec un autre radical cation. Lorsque les chaînes ainsi formées deviennent insolubles, elles forment le polythiophène (PTh) figure III.1.

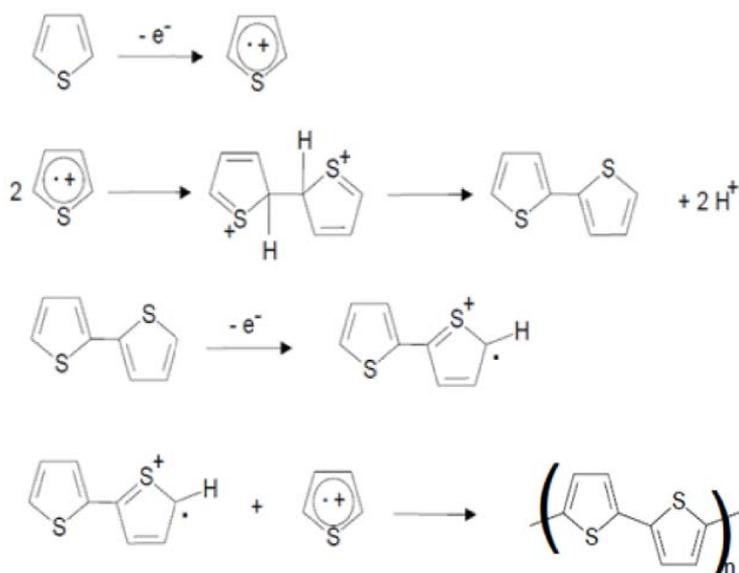


Figure III.1 : Mécanisme réactionnel de polymérisation du polythiophène

III.B.1.2 Le rendement de la réaction :

$$R = (0.9 / 2.5) = 0.36 * 100\% = 36\%$$

III.B.2 Caractérisations du polythiophène :

Matériels de caractérisation :

L'analyse UV-Visible effectuée au laboratoire de physique ST de l'université IBN KHALDOUN (Taret) sur un échantillon de polymères PTh dispersé dans le

Diméthylsulfoxyde (DMSO), analysé par un spectromètre model SHIMADXU UV-1650PC. Le domaine de mesure pour les longueurs d'ondes variant de 200nm à 1000nm.

III.B.2.1 Caractérisation par spectroscopie Infrarouge :

Le spectres IR de polythiophène a été réalisé sur un appareil Jasco FTIR4200 type A au laboratoire de chimie des polymères à l'université (Oran 1). Le spectre infrarouge enregistré pour le polythiophène pur (PTh), est présenté sur la figure (III.2).

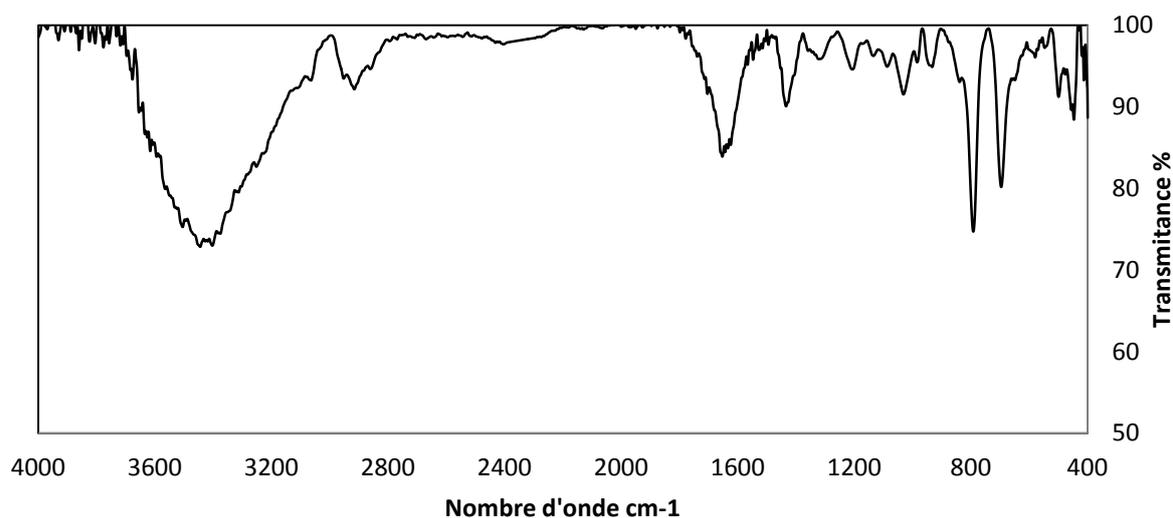


Figure III.2 : Spectre Infrarouge de polythiophène.

Le spectre de la figure III.2 montre les bandes caractéristiques de polythiophène conformément à la littérature [5] Nous retrouvons les vibrations de C=C vers 1652 cm^{-1} , les élongations des =C-H au-delà de 3000 cm^{-1} . Le Tableau III-1 présente l'attribution des principaux pics du spectre.

Fréquence (cm-1)	Attribution
2914 f	$\nu\text{C-H}$
1652 m	$\nu\text{C=C}$ (asym)
1433 f	$\nu\text{C=C}$ (sym)
1321 f	$\nu\text{C-C}$
1200 f	$\delta\text{C-H } \beta$
1031 f	$\delta\text{C-H } \beta$
696 f	déformation C-S-C

Tableau III-1 : Attribution des principaux pics du spectre infrarouge du PTh.

Intensités : TF : très forte, F : forte, m : moyenne, f : faible, ep : épaulement.

Notations des vibrations : ν : vibrations de valence, δ : vibrations de déformation dans le plan, γ : vibrations de déformation hors du plan.

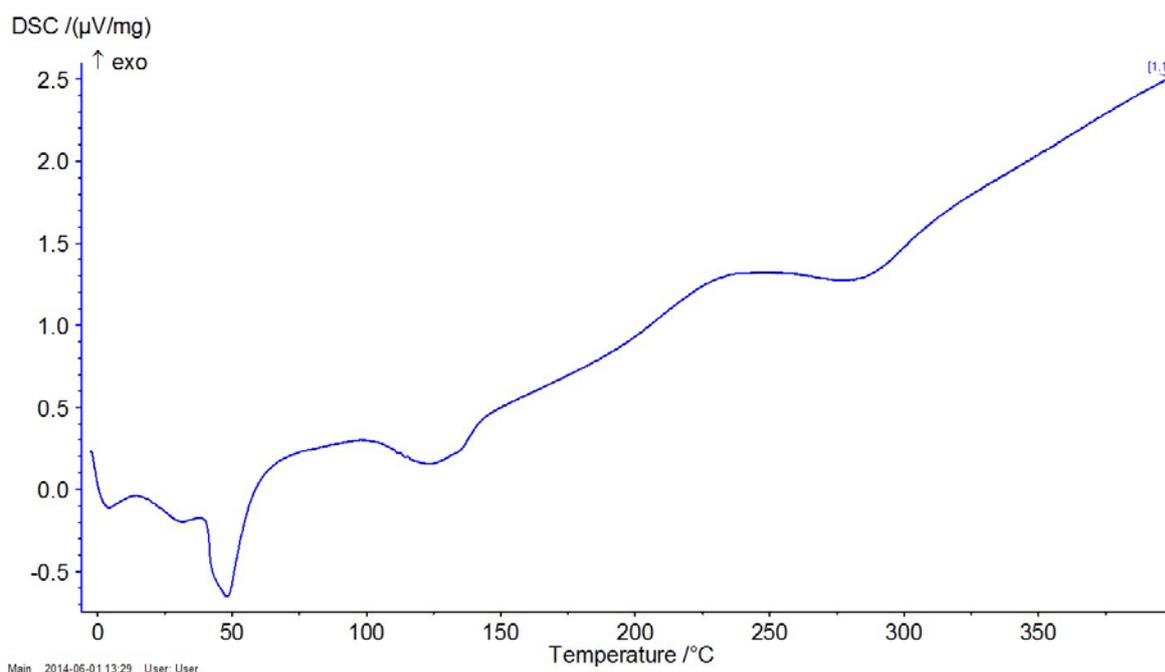
La faible intensité de ces pics montre que le polymère possède de fortes masses moléculaires. Le spectre montre une bande large vers 3444 cm^{-1} attribuable à la vibration de la liaison O-H probablement due à des molécules d'eau adsorbées à la surface de l'échantillon.

III.B.2.2. Caractérisation thermique :

Les analyses thermiques (DSC, ATG) apportent des informations sur la tenue en température des polymères [3]. Les polythiophènes se décomposent entre 200°C et 400°C selon la pureté du polymère, lorsqu'ils sont chauffés à l'air. Sous atmosphère d'azote, leur décomposition apparaît à plus de 400°C [5]. Des analyses plus fines (DSC modulée) permettent de déterminer des températures de transition vitreuse pour les polythiophènes possédant de longues chaînes greffées [6]. Celles-ci varient entre -20°C et 70°C selon la longueur des chaînes greffées. Les polythiophènes semicristallins montrent des températures de fusion vers $150\text{-}200^{\circ}\text{C}$ [7].

III.B.2.2.1 Caractérisation par la DSC :

Une masse de 3.3 mg du polymère PTh mise dans une capsule en aluminium est chauffée avec une vitesse de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Le thermogramme DSC du polythiophène est présenté dans la (Figure III.3)



Main 2014-06-01 13:29 User: User

Figure III.3 : Thermogramme DSC du PTh.

Le thermogramme DSC de la PTh, présenté sur la (**Figure III.3** montre un pic endothermique à 48°C, qui est associé au départ du solvant le chloroforme, et l'autre pic endothermique à 123°C qui correspond à la relation des chaînes. Ces deux pics sont suivis d'un troisième endotherme vers 280°C et qui correspondrait à la réticulation des chaînes polymériques.

III.B.2.3.Caractérisation morphologique :

La diffraction de rayons X permet de déterminer les géométries intra et interchaînes des polymères ainsi que de distinguer les zones amorphes et les zones cristallines [8].

Des modèles ont été proposés pour expliquer les structures des polythiophènes. Il en ressort que plus les polymères sont réguliers, plus ils ont une structure plane [6] En revanche, les défauts de couplage α - β ainsi que les défauts structuraux (TT-QQ, ...) créent des distorsions des chaînes, ce qui limite l'arrangement cristallin [9].

Les polythiophènes sont des polymères principalement amorphes, bien que des zones cristallines soient observées lorsque les polymères sont particulièrement réguliers [10]. Comme il a été vu auparavant, ils se présentent sous différentes formes selon la méthode de synthèse utilisée.

III.B.2.3.1 Caractérisation par DRX : Le diffractogramme DRX de polythiophène est présenté dans la **Figure III.4**

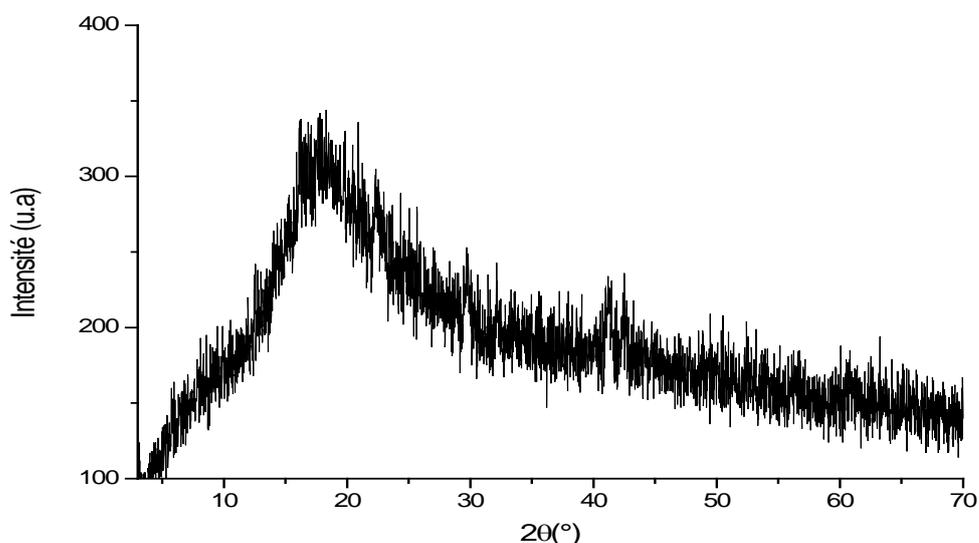
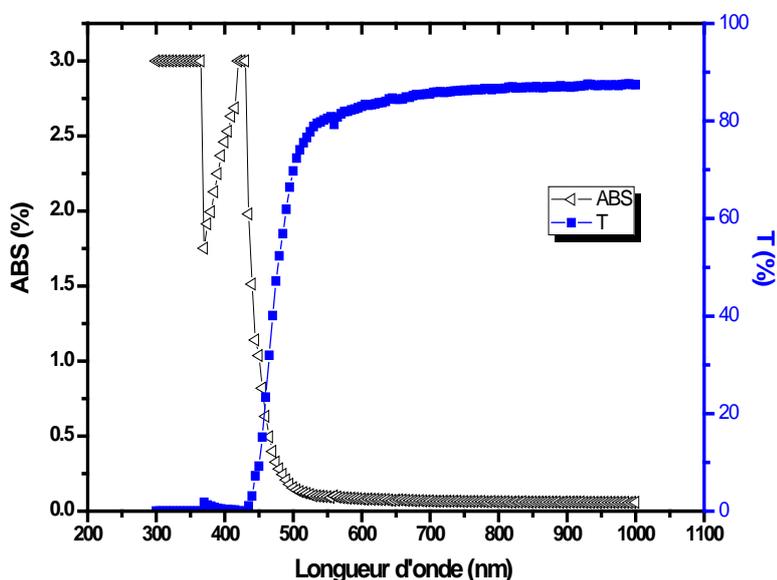


Figure III.4 : Diffractogramme RX du polythiophène

Le diffractogramme de la **Figure III.4** est constitué de raies diffuses et élargies due à l'existence des zones désordonnées, et montre un seul pic large centré à une valeur proche de 2θ de 20° . ce qui montre que le polythiophène synthétisé a une structure semi-cristalline.

III.B.2.4 Caractérisation par UV-visible :

Le polythiophène réduit en poudre bien dispersée dans le DMSO sous agitation pendant 24 heures est analysé par spectrophotomètre. La variation de la transmittance et l'absorbance en fonction de la longueur d'onde d'un échantillon de polythiophène synthétisé est présenté dans la **figure III.5**

**Figure III.5** : Variation de la transmittance et l'absorbance en fonction de la longueur d'onde

L'échantillon du PTh présente une absorption vers 480nm attribuable à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de la bande de valence à l'antiliante de la bande polaron [17] .

III.B.2.5. Détermination de l'énergie de gap : A partir de ces spectres de transmission et en se basant sur la relation de TAUC, la valeur du gap optique est déterminée en traçant $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ en fonction de (hv) et en extrapolant jusqu'à $(\alpha \cdot hv)^{1/2} = 0$ de la partie linéaire , les résultats obtenus sont présentés dans la (**Figure III.6**).

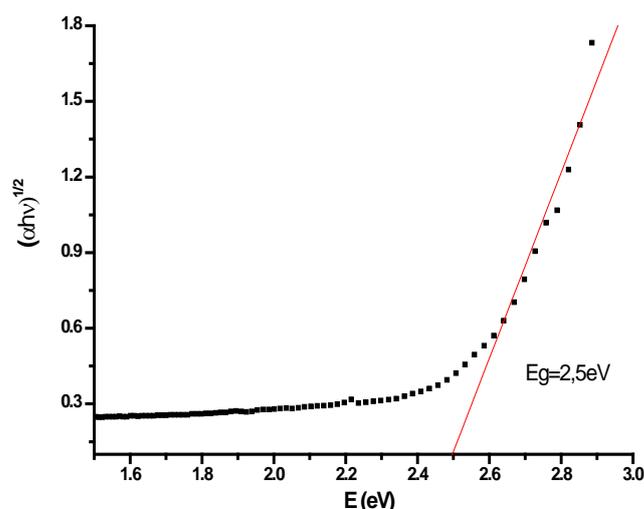


Figure III 6 : Energie de gap du polythiophène

L'énergie du gap déterminée par extrapolation linéaire pour le polythiophène à température ambiante présentée dans la figure **III.6** est de l'ordre de 2.5 eV. ce qui montre que ce polymère a un caractère d'un semi-conducteur.

III.C. Synthèse et caractérisation de poly(thiophène-co-p-méthoxybenzaldehyde) PTMB

- **Produits et matériels**

Le dichlorométhane (98%) Aldrich.

Thiophène (Aldrich Chemical) distillé sous pression réduite.

P-méthoxybenzaldehyde: Aldrich Chemical utilisé sans distillation.

III.C.1. Synthèse de PTMB

La polymérisation du para-méthoxybenzaldehyde avec le thiophène a été effectuée en solution . p-méthoxy Benzaldehyde (6×10^{-3} mol) et thiophène (6×10^{-3} mol) sont mélangés dans 50ml de dichlorométhane. La réaction a été effectuée à 0°C pendant 4 h catalysée par quelques gouttes d'acide sulfurique concentré . Le polymère a été lavé plusieurs fois avec de l'eau et du méthanol et finalement séché à température ambiante pendant 24 h, on obtient un produit de couleur noir. Le rendement de la polymérisation est de l'ordre de 40%. La structure du copolymère proposée est présentée dans la **figure III.7**

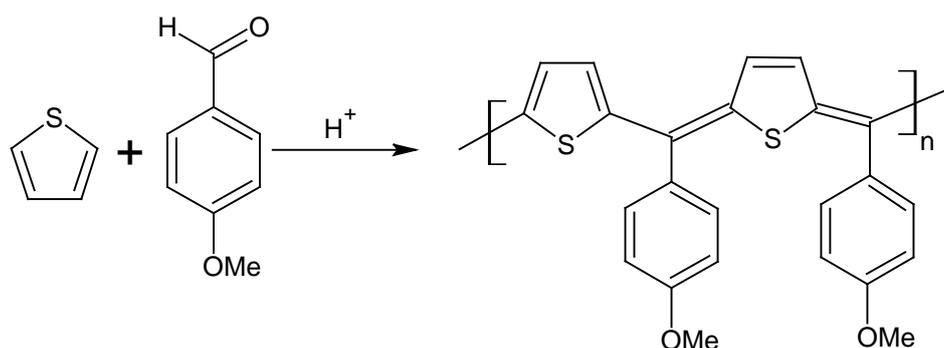


Figure III.7 : Structure de poly (p-méthoxybenzaldéhyde/thiophène)

III.C.2.Caractérisation du polymère PTMB

III.C.2.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le spectre IR d'un échantillon de polymère PTMB est présenté dans la figure III.7

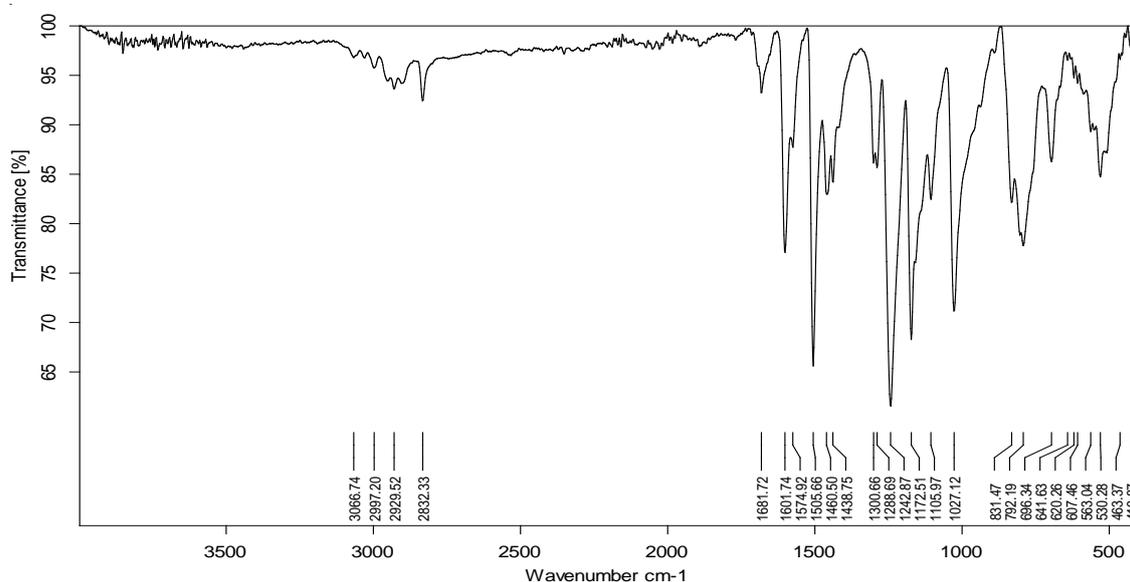


Figure III.7 : Spectre IR du PTMB

Le spectre IR représenté dans la figure III.7 montre les bandes caractéristiques suivantes :

L'absorption à 2929 cm⁻¹ de moyenne intensité correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-H du groupe méthoxy. Une bande de moyenne intensité centrée à 1105 cm⁻¹, correspond à la vibration de valence de la liaison C-O.

Une bande d'absorption moyenne à 1661 cm⁻¹ correspondants à la vibration de la double liaison conjuguée (C = C) et la vibration du cycle aromatique du thiophène ce qui prouve que notre polymère comporte une double liaison l'alternance entre la liaison simple et la liaison double ce résultat montre que c'est un polymère conjugué [11]. Nous remarquons deux bandes

à 696 cm^{-1} et 792 cm^{-1} associées respectivement aux C-H de déformation du cycle aromatique produise a partir du benzaldéhyde disubstitue.

III.C.2.2.Caractérisation par UV-visible

La spectroscopie UV permet d'obtenir des informations sur les énergies de liaison des poly thiophènes (bande de valence), et donc indirectement sur la structure chimique du polymère ainsi que sur l'état électronique des orbitales. Les bandes d'absorptions obtenues sur l'échantillon de PTMB sont présentées dans la figure III.8

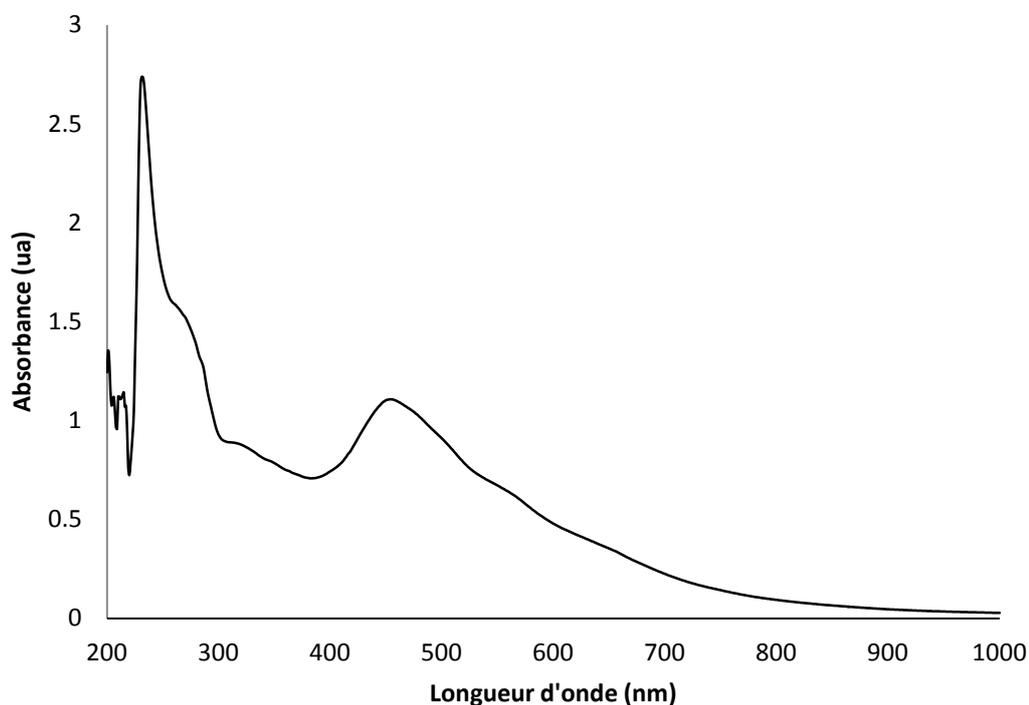


Figure III.8 : Spectre UV-Visible PTMB

Le spectre d'absorption du PTMB est obtenu par un spectromètre de type OPTIZEN UV-2120 dans une solution de dichlorométhane. Le spectre d'absorption du PTMB présenté dans la Figure III.8 montre deux bandes d'absorption. la bande située entre 280 et 300 nm est attribuée à la transition $\pi - \pi^*$ du cycle aromatique, et la bande dans la zone de 448 - 450 nm et attribuée à la transition du gap $\pi - \pi^*$ [12].

III.C.2.3. Calcul d'énergie du gap:

A partir de ces spectres de transmission et en se basant sur la relation de Tauc, la valeur du gap optique est déterminée pour un échantillon de PTMB, en traçant $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $(h\nu)$ et en extrapolant jusqu'à $(\alpha h\nu)^{1/2}=0$. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III. 9.

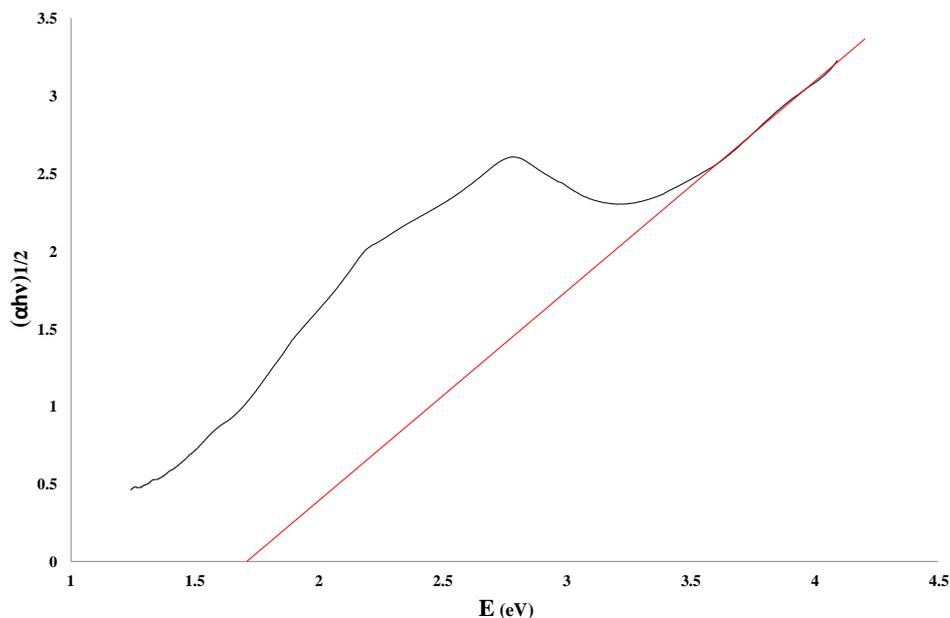


Figure. III.9: L'énergie de gap de PTMB déterminée à température ambiante.

L'énergie du gap déterminée par extrapolation linéaire pour le PTMB à température ambiante présentée dans la figure III.9 est de l'ordre de 1.7 eV. ce qui montre que ce polymère a un caractère d'un semi-conducteur.

IV.C.2.4. Caractérisation par RMN H^1

Un échantillon de polymère PTMB solubilisé dans le chloroforme deutéré est analysé par un appareil Bruker 400MHz à laboratoire de la chimie des organique université ORAN1. Le spectre RMN H^1 du polymère PTMB dans le $CDCl_3$ est présenté dans la figure III.10

le spectre RMN ^{13}C du PTMBZ présenté dans la figure III.11 montre les déplacements chimiques suivants :

55.4ppm correspond au groupe $-\text{OCH}_3$

114.54ppm correspond les deux carbones $\text{C}=\text{C}$ du thiophène.

124-135ppm correspond aux carbones du groupement benzène

IV.C.2.6. Caractérisation thermique par thermogravimétrie ATG

Les analyses thermogravimétriques (TG) et thermiques différentielles (ATD) ont été effectuées dans une atmosphère d'azote inerte dans une plage de températures allant de 293 à 1173 K à une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ au laboratoire d'ingénierie Enzo Ferrari Modena Italie. Le thermogramme du polymère PTMB est présenté dans la **figure III.12**.

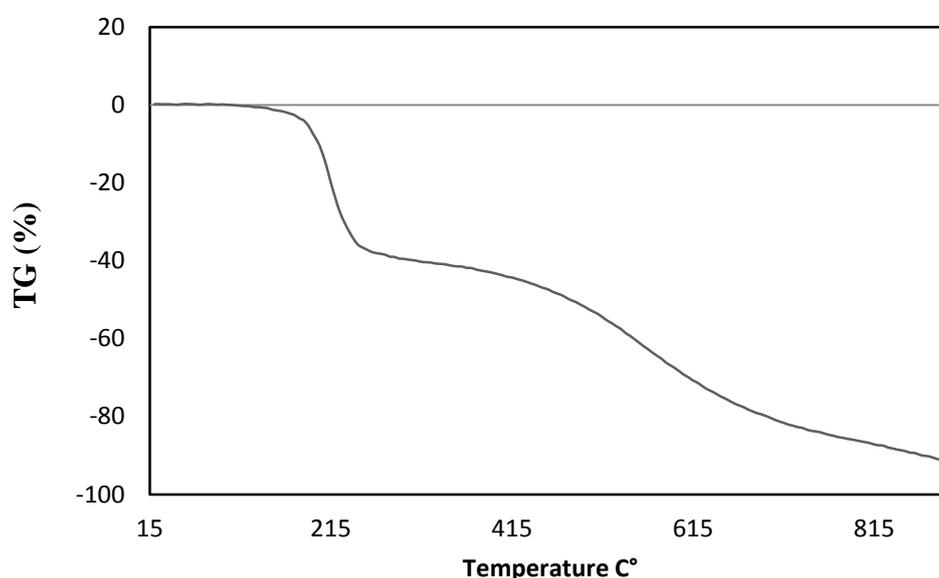


Figure III.12: Analyse thermogravimétrique TGA de PTMB.

Le thermogramme présenté dans la figure III.12 montre que PTMB D'après le thermogramme obtenu, le PPMB présente une bonne stabilité au dessus de 200°C , et après cette valeur, il reçoit une première perte de masse de 40% liée a la perte de masse des oligomères, ensuite on observe une perte de masse lente jusqu'à 400°C . puis une dégradation rapide a commencé, présentant une température de décomposition de 480°C et taux de perte de masse maximal et 50%

III.C.2.7 Caractérisation par DRX : Le diffractogramme DRX de polythiophène est présenté dans la **Figure III.13** effectué au laboratoire de synthèse et de catalyse à l'université Ibn Khaldoun Tiaret, à l'aide d'un diffractomètre RX de marque Mini Flex 600 W.

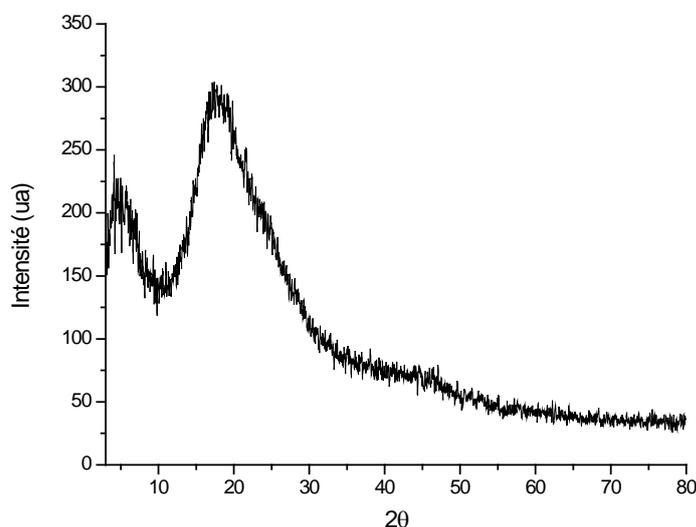


Figure III.13 : Diffractogramme RX du PTMB

Le diffractogramme de PTMB présenté dans de la **Figure III.13** est constitué de raies élargies entre $10\text{--}30^\circ$. Le pic large à $2\theta = 20^\circ$ est dû aux zones désordonnées du polymère.

III.C.2.8. Analyse par voltamétrie cyclique

Les tests électrochimiques ont été réalisés dans le laboratoire d'ingénierie Enzo Ferrari de l'Université de Modène. Les courbes de voltamétrie cyclique ou de voltamogramme ont été réalisées en utilisant un assemblage à 3 électrodes à 25°C . L'électrode de travail est un disque de carbone vitreux. L'électrode de référence est une électrode de KCl calomel saturée et l'électrode auxiliaire est constituée d'un fil de platine.

L'étude électrochimique par voltamétrie cyclique d'une électrode de travail modifiée par une couche de PTMB colloïdale a été étudiée dans une cellule ne contenant que le solvant, l'acétonitrile et le sel de support $\text{N}(\text{Bu})_4\text{BF}_4$ **figure III.14**. la cellule comporte cinq orifices dont deux servent à l'entrée et à la sortie du gaz de désaération. En effet, lors des mesures voltamétriques, un système adéquat permet de faire barboter le gaz (l'azote) dans la solution. Les trois autres ouvertures servent à la mise en place des trois électrodes. Le dispositif engage un potentiostat connecté à un micro-ordinateur contrôlé par le logiciel autolab 4.9.

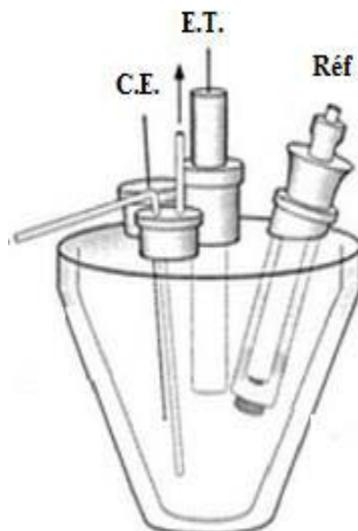


Figure III.14 : Configuration de la cellule électrochimique:

Les voltammogrammes d'oxydation et de réduction du polymère PTMB dans une solution de 0,1 M $N(Bu)_4BF_4$ dans l'acétonitrile, avec une vitesse de balayage 50 mV/ sont présentés dans les figures III.15a et III.15b.

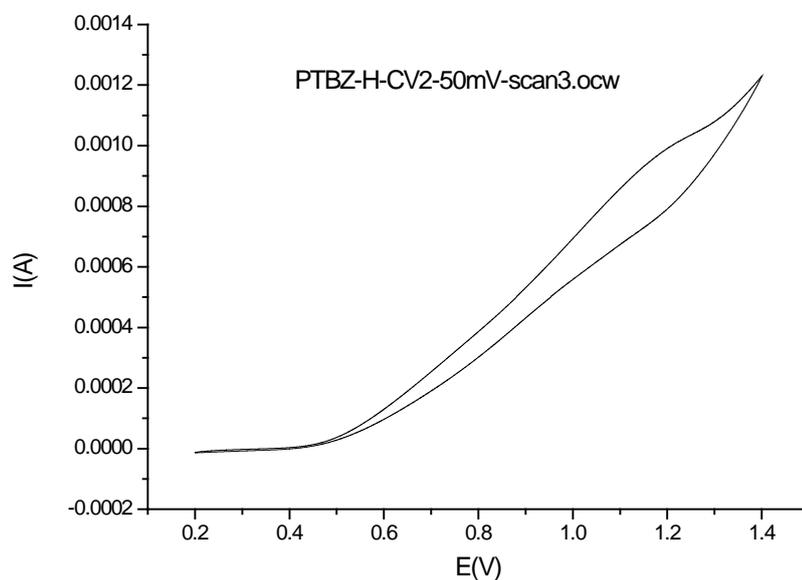


Figure. III.15a: Voltamétrie cyclique de PTMB dans une solution de 0,1 M $N(Bu)_4BF_4$ dans l'acétonitrile, vitesse de balayage 50 mV/ ($E_c = 0.2V$ et $E_a = 1.4 V$).

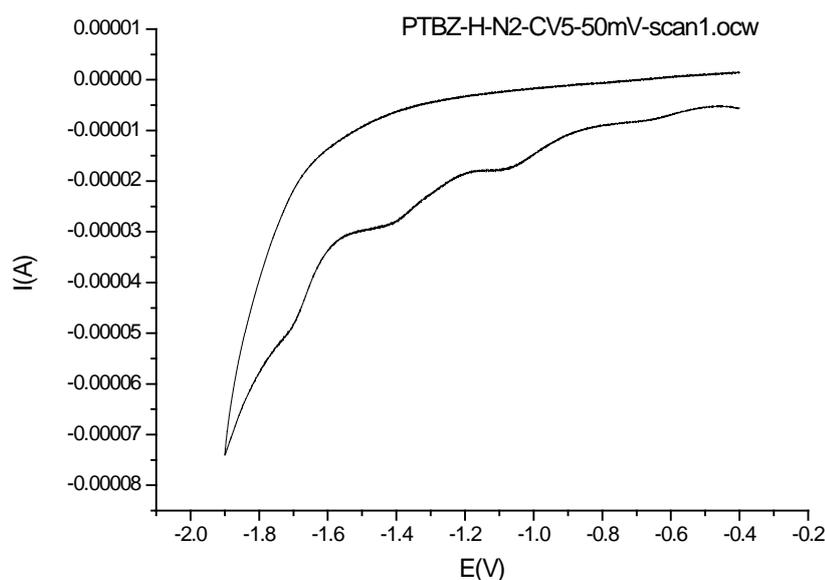


Figure. III.15b : Voltamétrie cyclique de PPMB dans une solution de 10⁻¹ M N(Bu)₄BF₄ dans l'acétonitrile, vitesse de balayage 50 mV/ (E_c = -1.9V et E_a = -0.4 V).

III.C.2.9. Mesure de l'énergie de gap E_g

La voltamétrie cyclique est une technique qui permet de déterminer l'affinité électronique et le potentiel d'ionisation des matériaux organiques. Cette méthode dynamique consiste en un balayage de tension appliquée à une cellule électrochimique, associée à l'enregistrement des changements de courant induit par des réactions d'oxydation et de réduction [13]. On obtient ainsi un voltamogramme cyclique caractéristique des propriétés oxydoréduction du matériau étudié.

Le processus d'oxydation correspond à l'extraction d'un électron de la bande de valence (HOMO) et le cycle de réduction correspond à l'addition d'un électron à la bande de conduction (LUMO) [14,15]. Durant la phase d'oxydation, le matériau perd des électrons de son HOMO (Figure.III.14a) et un pic de courant anodique (positif) est observé. De même pour la phase de réduction, le matériau gagne des électrons sur son LUMO (Figure III.11b) et un pic de courant cathodique (négatif) est observé.

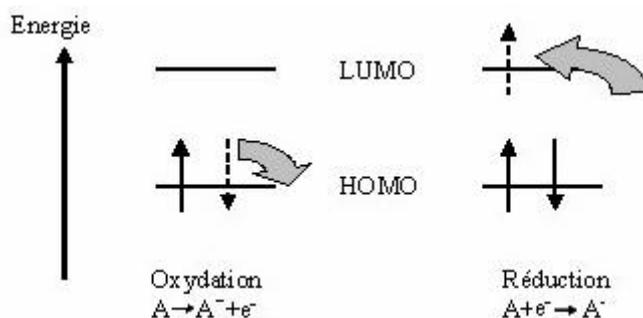


Figure. IV.1II: Oxydation (a) et réduction (b) d'une molécule organique.

Les potentiels d'oxydation (E_{Ox}) et de réduction (E_{Red}) permettent ensuite d'obtenir les valeurs de l'HOMO et du LUMO grâce aux formules suivantes [16] :

$$HOMO = E_H + E_{ref} + E_{Ox} = 4.4 + E_{Ox}$$

$$LUMO = E_H + E_{ref} + E_{Red} = 4.4 + E_{Red}$$

E_H = potentiel de l'électrode d'hydrogène

E_{ref} = potentiel de l'électrode de référence (Ag/AgCl)

Les résultats obtenus sont représentés dans les voltagrammes (1) et (2).

Dont: $E_{HOMO} = -e(E_p + 4.4)$ et $E_{LUMO} = -e(E_n + 4.4)$ $E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$, ce qui donne $E_g = -2.713 - (-5.2)$.

D'après ces résultats l'énergie gap du polymère PTMB est de l'ordre de **2.487 eV**.

IV.C.2.10. Mesure de la conductivité électrique

Les mesures de conductivité électrique ont été réalisées dans la plage de température de 303 à 383 K par la méthode d'impédance complexe. Les mesures d'impédance ont été effectuées sur les échantillons de poudre, qui ont été transformés en pastilles circulaires de 8 mm de diamètre à une pression de granulation de 5 tonnes cm^{-2} , en utilisant un appareil de mesure de précision GW-Instek 821-LCR meter en plaçant les pastilles d'échantillon entre deux électrodes d'argent. Des formalismes spectraux complexes d'impédance et de module ont été utilisés pour l'analyse de ces données. La conductivité électrique (σ) du polymère a été estimée en utilisant la relation suivante.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{K_b T}\right). \quad (IV-1)$$

σ_0 est une constante, E_a l'énergie d'activation, K est la constante de Boltzmann et T est la température en degrés Kelvin. Les valeurs de σ_0 et E_a sont déterminées expérimentalement et sont constantes sur un domaine de température donné

La courbe de la conductivité électrique (σ) pour le PTMB en fonction de l'inverse de la température est représentée sur la figure III.17. Les températures variant de 303 à 383 K dans la région de fréquence 20 Hz à 106 Hz

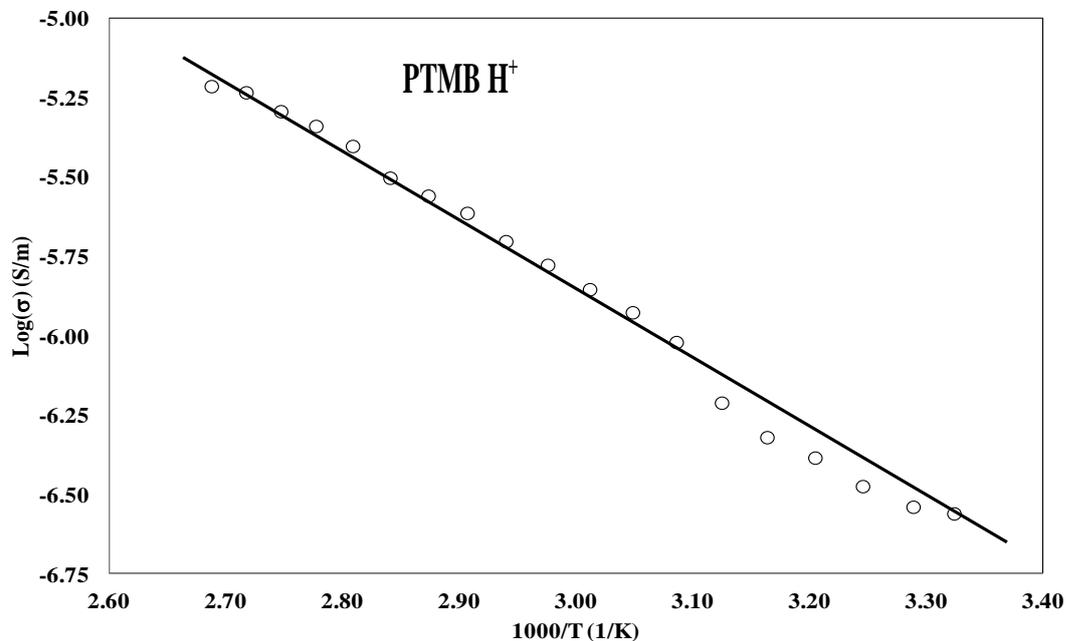


Figure III.17. logarithme de la conductivité électrique de PTMB en fonction de l'inverse de la température

La courbe de la variation de la conductivité logarithmique σ par rapport à la température inversée ($1000/T$) à 100 kHz présenté dans la figure III.17 est linéaire et suit la loi d'Arrhenius. $\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{K_b T}\right)$.

A partir du graphe de la figure III.17 la conductivité σ du polymère PTMB à 300K est de $2,85 \cdot 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$ avec une énergie d'activation déterminée à partir de la pente de la courbe $\log [\sigma]$ de 0,21eV.

Il y a une augmentation de la conductivité électrique avec l'augmentation de la température, ce qui montre que plus la température augmente, plus les ponts de charge dépassent la barrière d'énergie d'activation et contribuent à la conductivité électrique.

III.D.Conclusion

Le copolymère PTMB synthétisé à partir du thiophène et p-méthoxybenzaldehyde par voie chimique en présence d'acide sulfurique est soluble dans le dichlorométhane. Les méthodes d'analyses utilisées (IR ; UV-Visible, RMN 1H, et RMN 13C) dans la caractérisation de ce matériau nous à donner des résultats en accord avec la structure proposée du polymère.

L'énergie de gap optique de polymère PTMB est de 1,7eV, alors que celle déterminée par analyse par la voltamétrie cyclique est de 2,48 eV ce qui montre que ce polymère a un caractère de semi-conducteur.

Les résultats de l'analyse thermique du polymère montrent que le polymère reste stable jusqu'à 200 °C, la conductivité σ du polymère PTMB à 300K est de $2,85 \cdot 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$ avec une énergie d'activation de 0,21eV.

Références bibliographiques

- [1] M. Laridjani, JP. Pouget, E.M. Scherr, A. G. MacDiarmid, M.E. Jozefowicz, A.J. Epstein, *Macromolecules*, 25, 4106 (1992).
- [2] R. Sugimoto, S. Takeda, H.B. Gu, K. Yoshino, *Chemistry Express* 1 (1986) 635.
- [3] T. Yamamoto, K. Saneshika, A. Yamamoto, *J. Polym. Sci., Letters Ed.* 18 (1980) 9-12.
- [4] V.M. Niemi, P. Knuutila, J.E. Österholm, J. Korvola, *Polymer* 33 (1992) 1559-1562.
- [5] T. Yamamoto, K. Saneshika, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56 (1983) 1497-1502.
- [6] X. Hu, L. Xu, *Polymer* 41 (2000) 9147-9154.
- [7] M. Shimomura, M. Kaga, N. Nakayama, S. Miyauchi, *Synthetic Metals* 69 (1995) 313.
- [8] K.E. Aasmundtveit, E.J. Samuelsen, O. Inganäs, L.A.A. Pettersson, T. Johansson, S. Ferrer, *Synthetic Metals* 113 (2000) 93-97.
- [9] R.D. Mc Cullough, P.C. Ewbank, *Handbook of Conducting Polymers* 2nd Ed. édité par T.A. Skotheim, R.L. Elsenbauer and J.R. Reynolds (1998) 225-258.
- [10] F. Garnier, G. Tourillon, J.Y. Barraud, H. Dexpert, *J. Mat. Science* 20 (1985) 2687-2694.
- [11] W. C. Chen, J. Jenekhe, *Macromolecules*, 28:454.(1995).
- [12] N. Colaneri, M. Kobayashi, A.J. Heeger, *Synthetic Metals* 14, 45 (1986)
- [13] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana*. 7, 471 (1977)
- [14] S. Janietz, D. D. C. Bradley, M. Grell, C. Giebeler, M. Ibasekaran, E. P. Woo, *Appl. Phys. Lett.* 73(17), 2453 (1998)
- [15] R. Servini, G. W. C. Spencer, A. B. Holmes, S. C. Moratti, R. H. Friend, *Synthetic Metals*. 84,359 (1997)
- [16] L. K. Mukhamed, V. K. Dmitry, Y. F. Ying, Y. X. Zhi, H. G. Yan, S. K. Vitaly, R. k. Alexei, *Chinese J. Polym. Sci.* 32, 844-853 (2014)
- [17] Patil, A. O.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Chem Rev* 1988, 88, 183.

Chapitre IV

Etude de dopage de PMAP et de PTMB

IV.A. Introduction

Dans leur état neutre, les polymères conjugués sont non conducteurs et leur conductivité est de l'ordre de 10^{-12} S/m à 10^{-7} S/m. Par contre, leur conductivité augmente de plusieurs ordres de grandeur lorsque l'on oxyde ou que l'on réduit la matrice; ces matériaux deviennent donc de bons conducteurs électriques lorsqu'ils subissent un changement de leur état d'oxydation. Cette opération est souvent appelée par abus de langage et par analogie aux semi-conducteurs inorganiques, "dopage". Le dopage p correspond au polymère oxydé, le transfert d'électrons se faisant à partir de la matrice polymère et le dopage n, au polymère réduit. Leur conductivité devient alors proche de celle des métaux (10^5 S/m pour les meilleurs polymères conducteurs). Ces polymères sont dits "intrinsèques" par opposition aux polymères conducteurs "extrinsèques" qui sont des matériaux composites contenant des particules conductrices (carbone ou métaux). [1,2]

Le dopage peut s'effectuer de différentes façons, en particulier chimique ou électrochimique, dans notre cas, on va entamer que le dopage chimique. Le dopage chimique peut aussi être effectué par des réactions acide-base comme dans le cas de la polyaniline.[3]

IV. B. Etude de dopage du Poly(meta-aminophénol)

Comme pour les autres polymères conducteurs, le dopage de la m-aminophénol peut s'effectuer selon des réactions d'oxydo-réduction qui s'accompagnent d'une modification du nombre d'électrons du système π . Il s'agit ici d'une diminution, puisque la m-aminophénol subit un dopage de type *p*. la m-aminophénol peut également être rendue conductrice par dopage protonique, de type acide selon lequel le nombre d'électron demeure le même.

Dans la littérature les auteurs s'accordent sur le fait que la protonation s'effectue exclusivement sur les sites imines ($-N=$) de la structure puisque leur basicité est plus forte [4].

La procédure de dopage crée un défaut électronique de type polaronique, délocalisé sur plusieurs unités monomères, et s'accompagne aussi de l'incorporation d'un contre-ion pour préserver l'électroneutralité [5].

IV.B.1.Dopage de PMAP avec ($FeCl_2$)

La forme dopée de la PMAP est obtenue par traitement de 0.1 g d'un échantillon de polymère PMAP avec 50ml d'une solution de ($FeCl_2$ 0.1 M et de NH_4OH 0.2M) sous agitation pendant 24h à température ambiante. Après le précipité formé est filtré sous vide,

lavé, dispersé, dans le DMSO pendant 24heures et, analysé par spectroscopie UV-visible. Le spectre UV-visible du poly(m-aminophénol) dopé FeCl_2 est présenté dans la figure IV.1.

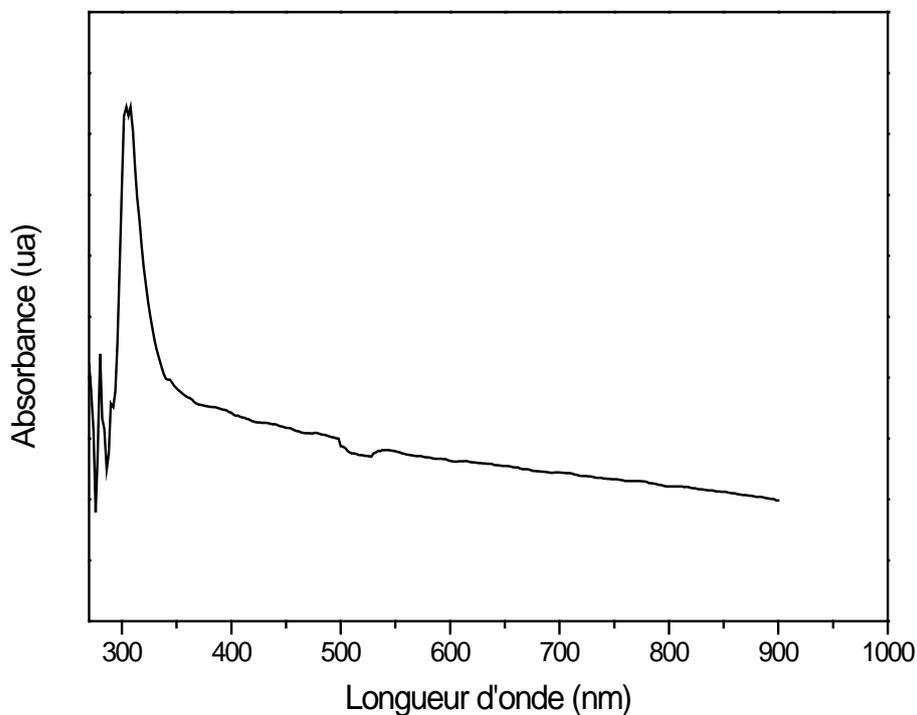


Figure IV. 1 : Spectre UV-visible du PMAP dopé avec (FeCl_2)

Le spectre du PMAP dopé I_2 présenté dans la figure IV.1 montre un pic 320nm attribuable a la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du cycle benzynique

IV.B.1.1.Détermination du gap optique :

A partir de ces spectres de transmission d'un échantillon de polymère dopé avec FeCl_2 et en se basant sur la relation de la TAUC, la valeur du gap optique est déterminée, en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ et en extrapolant jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$ Les résultats obtenus sont présentés dans la (Figure V. 2).

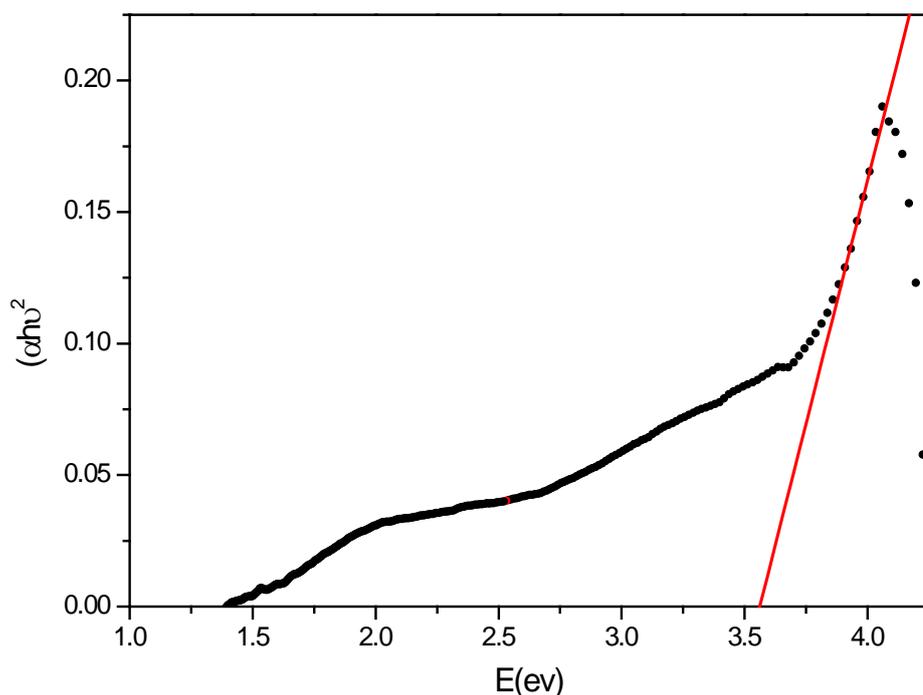


Figure. IV.2 : L'énergie de gap du PMAP dopé avec FeCl_2 déterminée à température ambiante.

L'énergie du gap déterminée par extrapolation linéaire pour le PMAP dopé avec le FeCl_2 à température ambiante présentée dans la figure IV.2 est de l'ordre de 3.6 eV. ce qui montre que ce polymère n'a pas un caractère d'un semi-conducteur.

IV.B.2. Dopage de PMAP avec (I_2) :

Pour obtenir la forme du polymère PMAP dopée par I_2 on introduit 0.1 g d'un échantillon de PMAP dans 50 ml d'une solution de cyclohexane contenant 0.05g de I_2 sous agitation pendant 24h à température ambiante. après, le précipité formé est filtré sous vide, lavé, solubilisé dans le DMSO et analysé par spectroscopie UV-visible. Le spectre du poly(m-aminophénol) dopé par I_2 est présenté dans la figure IV.3.

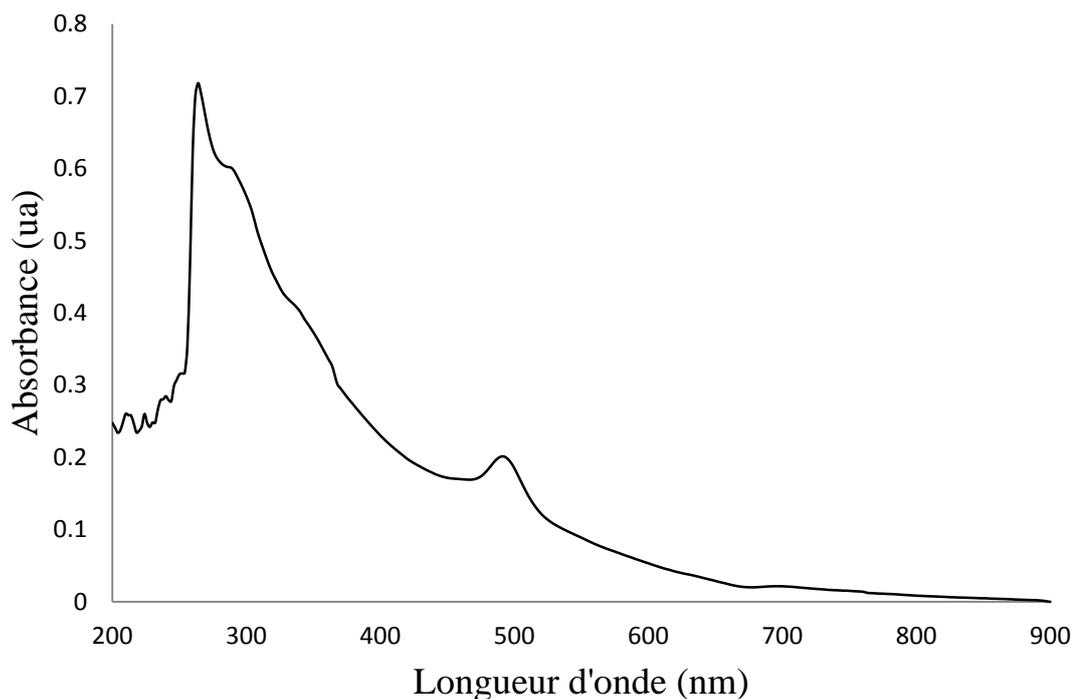


Figure .IV.3: Spectre UV-Visible de PMAP dopé avec I₂

IV.B.2.1.Détermination du gap optique :

A partir de ces spectres de transmission du poly(m-aminophenol) dopé avec I₂ et en se basant sur la relation de la TAUC on déduit le gap optique, comme il est montré dans la (Figure IV. 4).

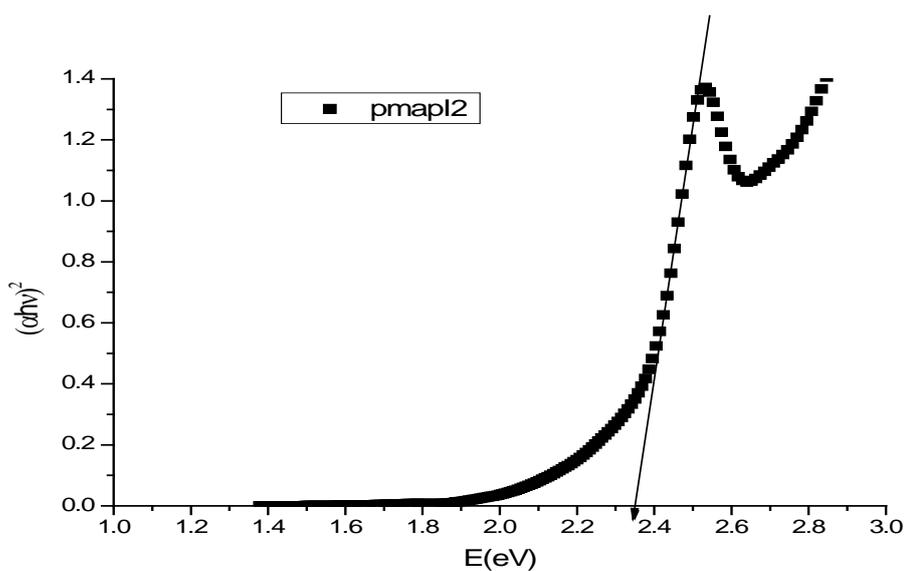


Figure.IV4 : L'énergie de gap optique du PMAP dopé avec I₂.

L'énergie du gap déterminée par extrapolation linéaire pour le PMAP dopé avec l'agent oxydant I_2 à température ambiante présentée dans la figure IV.4 est de l'ordre de 2.34 eV. ce qui montre que ce polymère a un caractère d'un semi-conducteur.

IV.B.3. Dopage de PMAP avec $FeCl_3$:

Le polymère PMAP dopée par $FeCl_3$ est obtenu on introduisant 0.1 g d'un échantillon de PMAP dans 50 ml d'une solution d'éther diéthylique contenant 0.8 g de $FeCl_3$ sous agitation pendant 24h à température ambiante. après, le polymère dopé est récupéré par filtration sous vide, ensuite lavé, solubilisé dans le DMSO et analysé par spectroscopie UV-visible. Le spectre du poly(m-aminophénol) dopé par $FeCl_3$ est présenté dans la figure IV5.

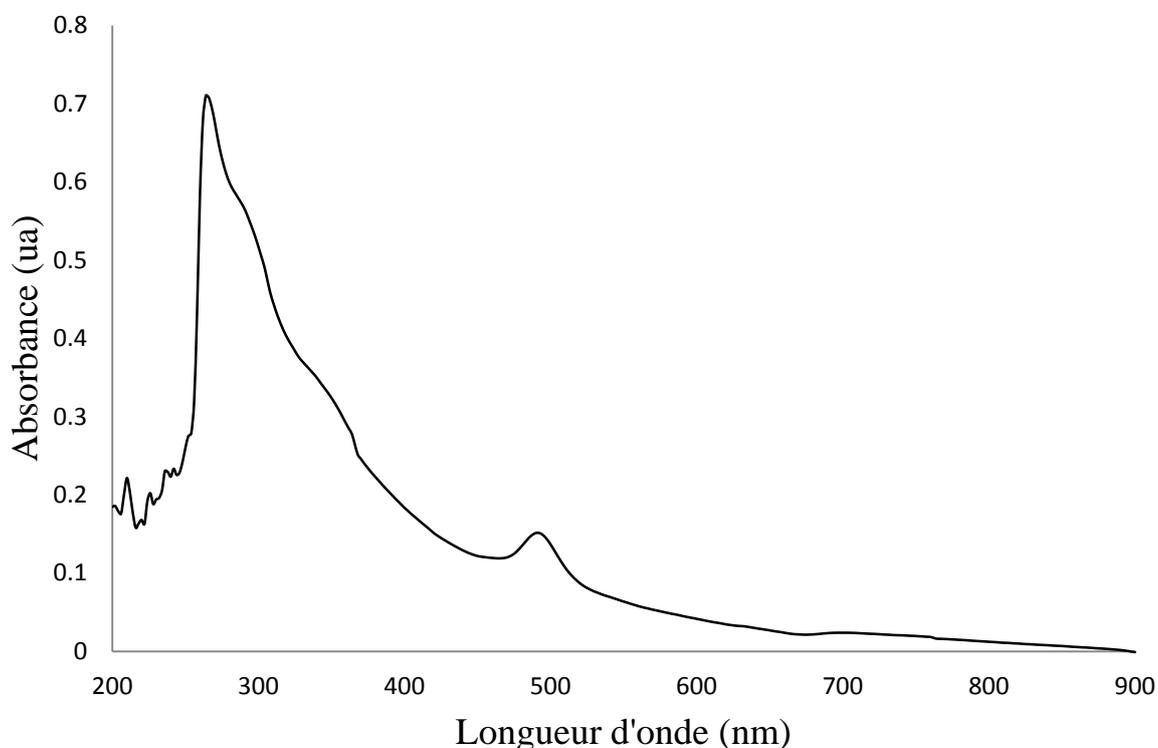


Figure IV.5: Spectre UV-Visible de PMAP dope avec $FeCl_3$

IV.B.3.1.gap optique du polymère PMAP dopé $FeCl_3$:

La valeur du gap optique du polymère PMAP dopé avec $FeCl_3$ est déterminée en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ et en extrapolant jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$, comme il est présenté dans la (Figure IV6).

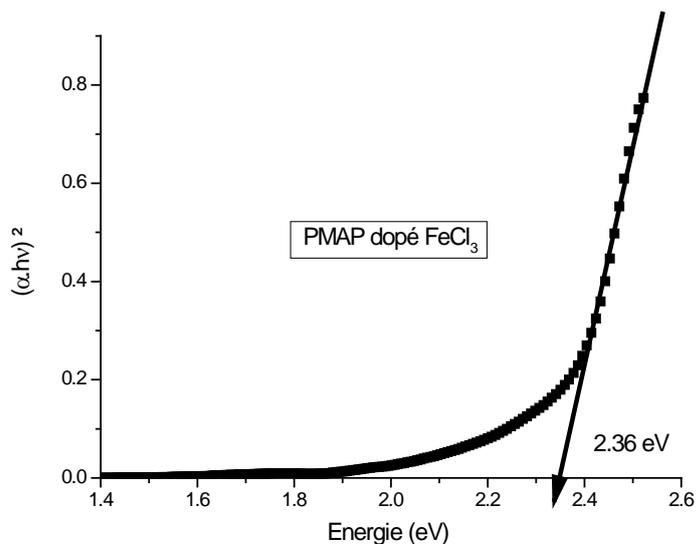


Figure.IV6 : L'énergie de gap optique du PMAP dopé avec FeCl_3 .

L'énergie du gap déterminée par extrapolation linéaire pour le PMAP dopé avec FeCl_3 à température ambiante présentée dans la figure IV.6 est de l'ordre de 2.36 eV. ce qui montre que ce polymère a un caractère d'un semi-conducteur.

IV.B.4.Résultats et discussions

Les spectres d'absorption UV-Visible des poly(m-aminophénol) dopés et non dopé ont le même allure, consiste en un pic d'absorption majeurs, ce pic à 285-320nm est affecté à la transition $\pi - \pi^*$ du anneaux phényle qui est liée à l'étendue de la conjugaison entre les cycles phényle dans la chaîne polymère. la conjugaison étendue de orbitale π est responsable de la conductivité qui nécessite la coplanarité des atomes impliqué dans la délocalisation des électrons π pour un maximum interaction par résonance [6] et un autre pic 490nm qui correspond a la transition $n \rightarrow \pi^*$ des doublet non liants de l'azote et l'oxygène. L'étude des gap optique des polymères montre que le gap du PMAP non dopé est de 2,68eV, puis il passe a 3,6eV lors d'un dopage par un agent réducteur le FeCl_2 , ensuite le gap diminue suite au dopage par les agents oxydants, par l'iode de l'ordre de 2.34eV et par le FeCl_3 de l'ordre de 2,36 eV.

IV.C. Etude de dopage du Poly(thiophene-co-p-méthoxybenzaldéhyde)

IV.C.1. Etude de dopage de PTMB avec FeCl_3

Une masse de 0.1 g de polymère PTMB est introduit dans 50ml d'une solution de dichlorométhane contenant (0.1M de FeCl_3 anhydre) sous agitation pendant 24h à température ambiante. Après évaporation du solvant, on récupère le polymère dopé ensuite il est lavé, solubilisé dans de dichlorométhane, et est analysé par spectroscopie UV-visible. Le spectre UV-visible du poly(thiophene-co-p-méthoxybenzaldéhyde) dopé par FeCl_3 est présenté dans la figure IV7.

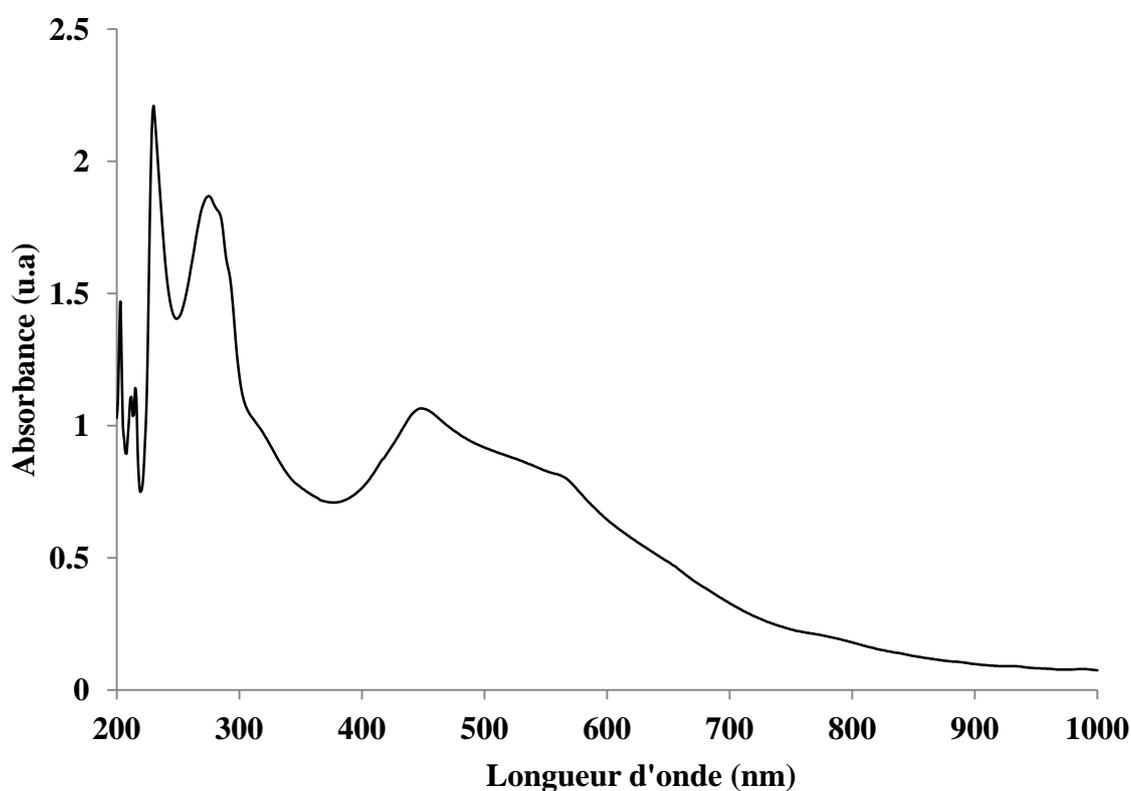


Figure .IV7.: Spectre UV-Visible de PTMB dope avec FeCl_3

Le spectre d'absorption UV-Visible du PTMB dans du CH_2Cl_2 présenté dans la Figure IV.7 montre: L'apparition du trois bandes d'absorptions:

1er bande d'absorption située nm, $\lambda_{\text{max}} = 230\text{nm}$ qui correspond au chromophore C=C du phénylène.

2^{ème} bande d'absorption située a 320 nm qui correspond à la transition $\pi-\pi^*$ de aromatique hétérocyclique.

Enfin une 3^{ème} bande d'absorption située entre (370-450) nm, $\lambda_{\max} = 440$ nm qui correspond à transition $\pi - \pi^*$ de la bande gap.

IV.C.1.1. Détermination du gap optique :

La valeur du gap optique est déterminée pour un échantillon de polymère PTMB dopé FeCl_3 , en traçant $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $(h\nu)$ et en extrapolant jusqu'à $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$. Les résultats obtenus sont présentés dans la (Figure IV8).

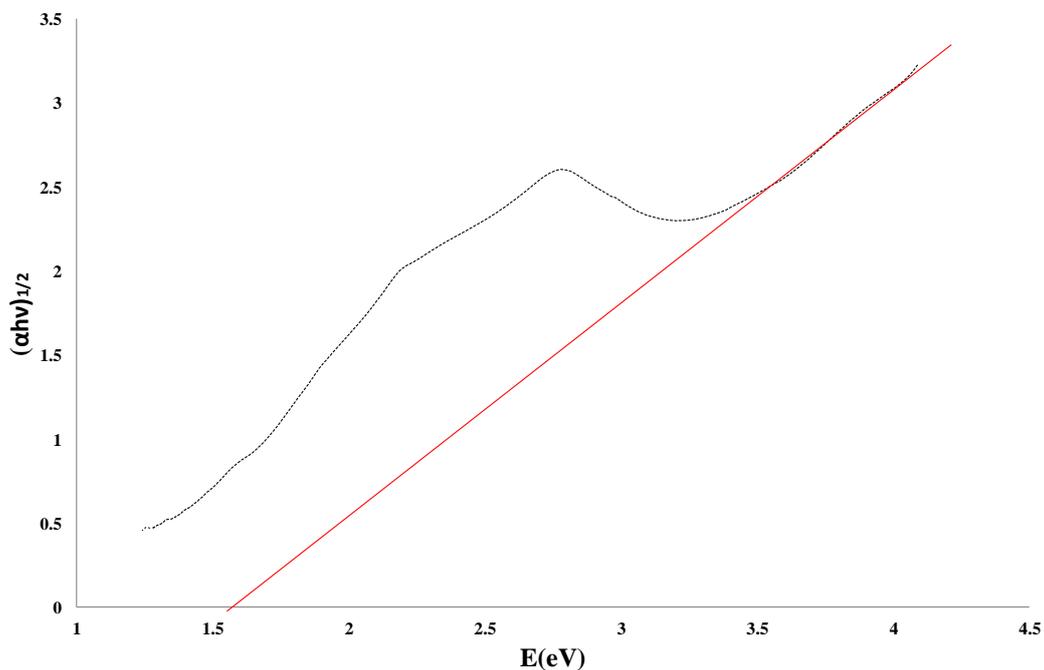


Figure. IV8: l'énergie de gap de PTMB dopé avec FeCl_3 déterminée à température ambiante.

L'énergie de gap du polymère PTMB dopé FeCl_3 à température ambiante tiré du graphe de la figure IV8 est de l'ordre de 1,54 eV ce qui montre que le PTMB dopé avec FeCl_3 a un caractère d'un semi-conducteur.

IV.C.2 Dopage de PTMB par I₂

Une masse 0.1g du polymère PTMB est introduit dans 50ml d'une solution de dichlorométhane contenant (0.1M de I₂) sous agitation pendant 24h. Après évaporation du solvant le PTMB dopé I₂ est lavé par le cyclohexane ensuite solubilisé dans le dichlorométhane et analysé par spectroscopie UV-visible. Le spectre UV-visible du poly(thiophene-co-p-méthoxybenzaldéhyde) dopé est présenté dans la figure IV9.

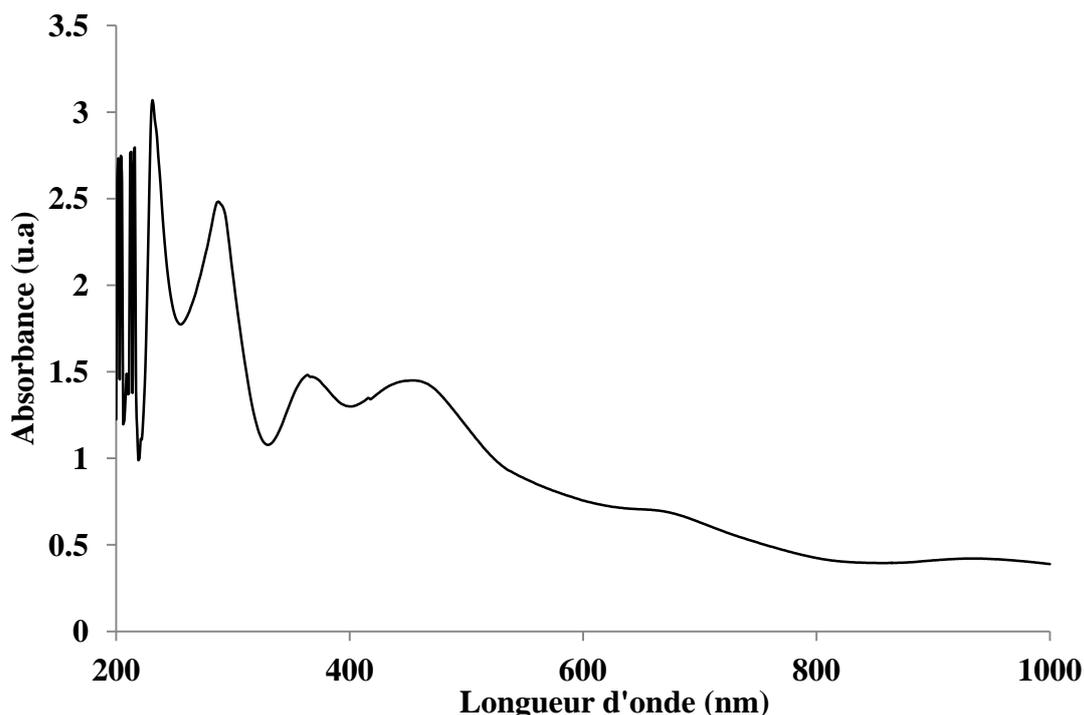


Figure .IV.9: Spectre UV-Visible de PTMB dope avec I₂

Le spectre d'absorption UV du PTMB dopé I₂ dans du CH₂Cl₂ présenté dans la Figure IV.9 montre l'apparition de trois bandes d'absorptions:

1er bande d'absorption située entre (200–250) nm, $\lambda_{\max} = 230\text{nm}$ qui correspond au chromophore C=C du phénylène.

2ème bande d'absorption située entre (280-350) nm, $\lambda_{\max} = 350\text{ nm}$ qui correspond à la transition $\pi-\pi^*$ de aromatique hétérocyclique.

Enfin une 3ème bande d'absorption située entre (370-450) nm, $\lambda_{\max} = 450\text{ nm}$ qui correspond à transition $\pi-\pi^*$ de la bande gap.

IV.C.2.2. Détermination du gap optique :

La valeur du gap optique est déterminée pour un échantillon de polymère PTMB dopé I_2 , en traçant $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $(h\nu)$ et en extrapolant jusqu'à $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$. Les résultats obtenus sont présentés dans la (Figure IV10).

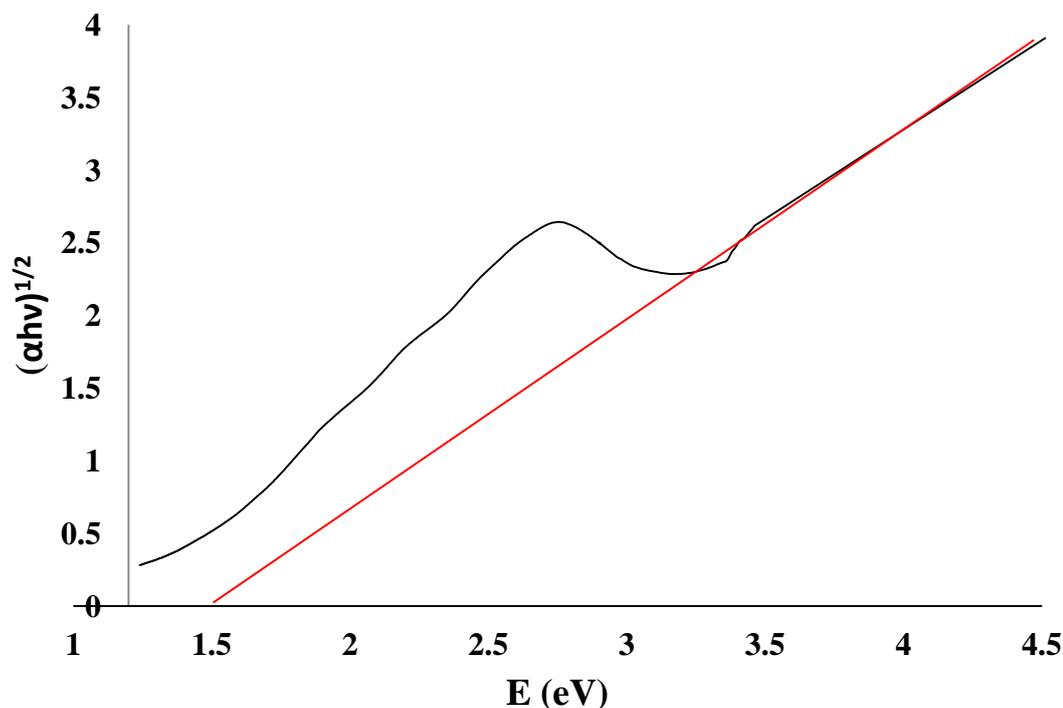


Figure. IV10: l'énergie de gap de PTMB dopé avec I_2 déterminée à température ambiante.

L'énergie de gap du polymère PTMB dopé I_2 à température ambiante tiré du graphe de la figure IV.10 est de l'ordre de 1,55eV ce qui montre que le PTMB dopé avec I_2 a un caractère d'un semi-conducteur.

IV.C.3 Etudes des propriétés thermiques

Les thermogrammes de PTMB pur et dopé sont présentés dans la figure IV11. Ils montrent en stade initial une stabilité thermique de PTMB, de PTMB/ $FeCl_3$ et PTMB/ I_2 de 25° à 200 °C suivie d'une perte de masse progressive. Entre 200 et 250 °C, il y a une perte de masse estimée à 40% pour PTMB, due à l'évaporation de la matière organique [8]. Cette perte a été fortement réduite par le dopage I_2 , la réduction de masse est d'environ 4% et pour $FeCl_3$ la réduction de masse est d'environ 10%.

Il faut noter que le dopage par I_2 et $FeCl_3$ améliore la stabilité thermique dix fois et quatre fois, respectivement. Les résultats de l'analyse thermique montrent qu'après dopage du PTMB par $FeCl_3$ et I_2 , le polymère reste stable jusqu'à 250 °C.

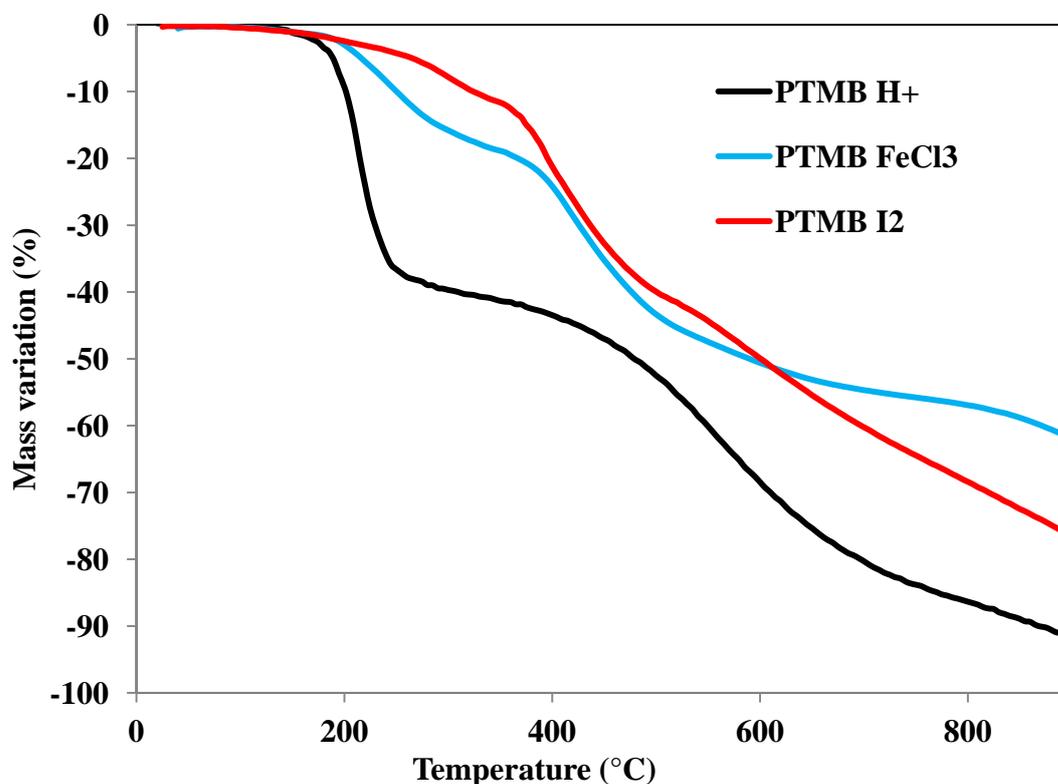


Figure IV11: Analyse thermogravimétrique (ATG) de PTMB non dopé, PTMB dopé $FeCl_3$ et PTMB dopé I_2 .

IV.C.4. Etudes des propriétés morphologiques

Les diffractogrammes aux rayons X de PTMB, PTMB dopé $FeCl_3$ et PTMB dopé I_2 sont présentés dans la figure IV12. En général, tous les polymères présentent un comportement amorphe Il présente un large pic entre 10 et 30° avec diminution des intensité du pic caractéristique des échantillons des polymères dopés, et on remarque que le degré de cristallinité diminue avec le dopage.

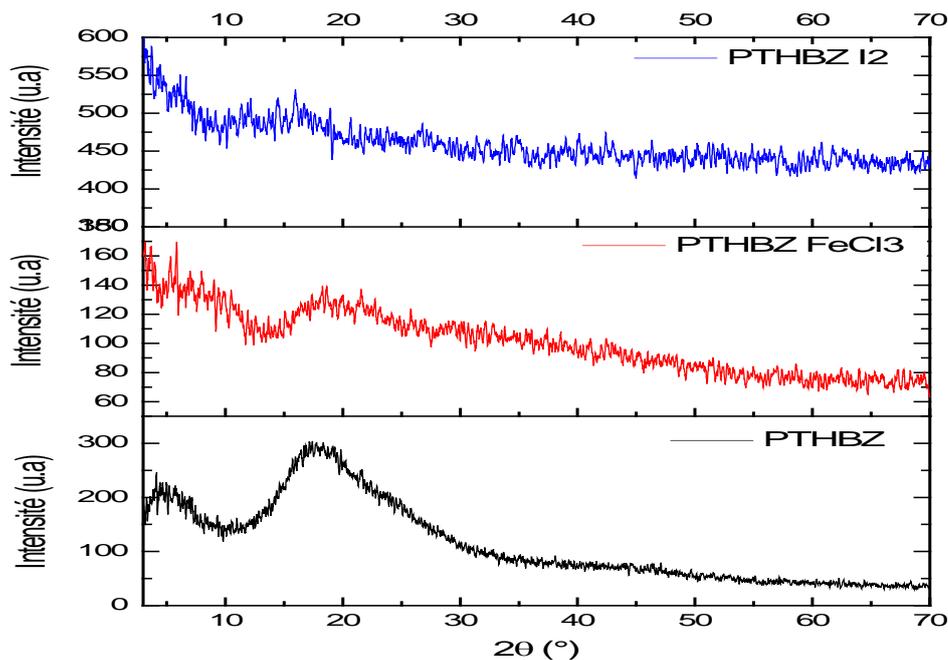


Figure IV12 : Diffractogrammes RX du PTMB , PTMB dopé FeCl_3 , et PTMB dopé I_2

IV.C.5. Etude de dopage de PTMB dopé avec FeCl_3

IV.C.5.1 Par la voltampérométrie cyclique

Nous avons employé la voltampérométrie cyclique caractérisée par un signal potentiel-temps, auquel le système électrochimique étudié est soumis. La réponse du système, en termes de courant, à cette perturbation est enregistrée. Cette méthode permet d'analyser ou de caractériser les espèces électroactives, de préciser le degré de réversibilité du processus électrochimique, et ce, en appliquant un signal triangulaire une électrode immobile dans une solution non agitée. La courbe I-E obtenue est un voltampérogramme qui est caractéristique d'une ou de plusieurs réactions d'oxydo-réduction présentes en solution. Un système réversible par exemple est présenté par un pic anodique et un pic cathodique, pour un cycle complet.

IV.C.5.2. Conditions expérimentales :

Les essais électrochimiques ont été réalisés au laboratoire au laboratoire d'ingénierie Enzo Ferrari de l'université de MODENA Italie. Les voltamogrammes ont été réalisées en utilisant un montage à 3 électrodes, à 25°C . L'électrode de travail est un disque de carbone vitreux. L'électrode de référence est une électrode au calomel à KCl saturé, et l'électrode auxiliaire est constituée d'un disque de platine.

L'étude électrochimique par voltamétrie cyclique d'une électrode de travail modifiée par une couche de PTMB dopé par FeCl_3 colloïdale a été étudiée dans une cellule ne contenant que le solvant, l'acétonitrile et le sel de support $\text{N}(\text{Bu})_4\text{BF}_4$.

le voltampérogramme d'oxydation de PTMB dopé par FeCl_3 sur une gamme comprise entre 0.4V et 1.6 V/ECS à une vitesse de balayage de 100 mV/s est présenté dans la figure (IV.13)

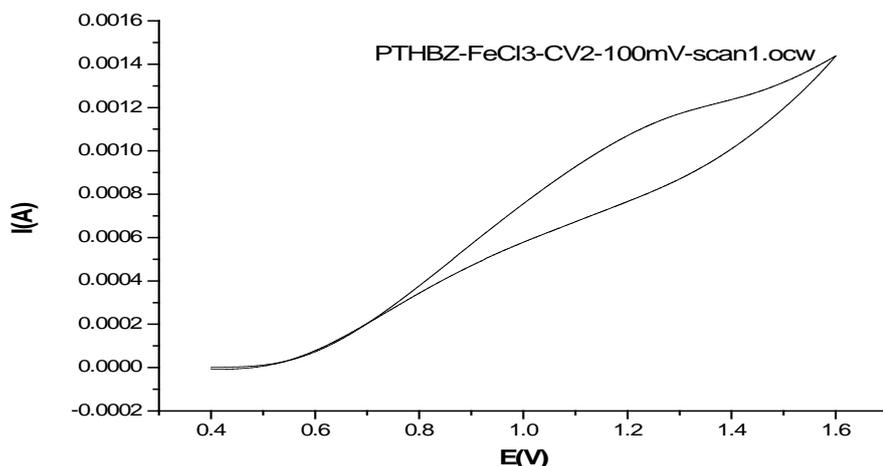


Figure. IV13: Voltamétrie cyclique de PTMB dopé avec FeCl_3 dans une solution de 10^{-1} M $\text{N}(\text{Bu})_4\text{BF}_4$ dans l'acétonitrile, vitesse de balayage 100 mV/ ($E_c = 0.4\text{V}$ et $E_a = 1.6\text{V}$).

Le voltampérogramme de réduction de PTMB dopé par FeCl_3 sur une gamme comprise entre -1.8V et 0 V/ECS à une vitesse de balayage de 50 mV/s est présenté dans la figure IV14.

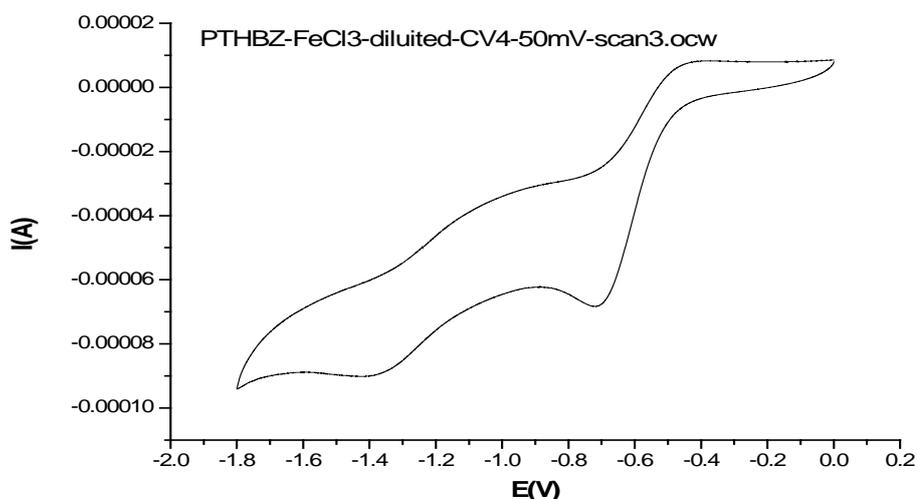


Figure. IV14 : Voltamétrie cyclique de PTMB dopé avec FeCl_3 dans une solution de 10^{-1} M $\text{N}(\text{Bu})_4\text{BF}_4$ dans l'acétonitrile, vitesse de balayage 50 mV/ ($E_c = -1.8\text{V}$ et $E_a = 0\text{V}$).

Les potentiels d'oxydation (E_{Ox}) et de réduction (E_{Red}) permettent ensuite d'obtenir les valeurs de l'HOMO et du LUMO grâce aux formules suivantes [9] :

$$HOMO = E_H + E_{ref} + E_{Ox} = 4.4 + E_{Ox}$$

$$LUMO = E_H + E_{ref} + E_{Red} = 4.4 + E_{Red}$$

E_H = potentiel de l'électrode d'hydrogène

E_{ref} = potentiel de l'électrode de référence (Ag/AgCl)

Les résultats obtenus sont représentés dans les thermogrammes (1) et (2).

Dont: $E_{HOMO} = -e(E_p + 4.4)$ et $E_{LUMO} = -e(E_n + 4.4)$ [$HOMO = -4.525$ eV et $LUMO = -3.025$]. $E_{gCV} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$, ce qui donne : $E_{gCV} = -3.025 - (-4.525)$.

D'après ces résultats l'énergie gap de PTMB dopé avec $FeCl_3$ est de l'ordre de **1.5 eV**.

IV.C.5. Etude de dopage de PTMB dopé avec I_2 par voltamétrie cyclique

Le voltampérogramme de l'oxydation de PTMB dopé par I_2 sur une gamme comprise entre -1.8 et 0 V/ECS à une vitesse de balayage de 50 mV/s est présenté dans la figure IV.15

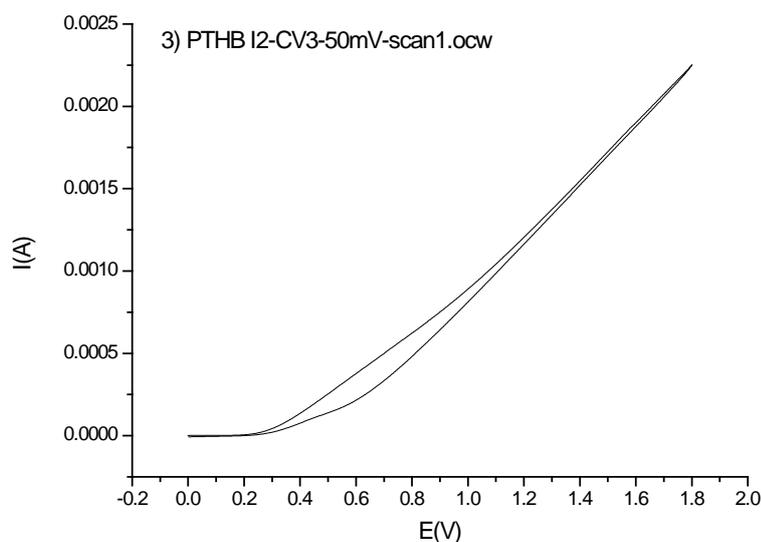


Figure. IV15 : Voltamétrie cyclique de PTMB dopé I_2 dans une solution de 10^{-1} M $N(Bu)_4BF_4$ dans l'acétonitrile, vitesse de balayage 50 mV/ ($E_c = 0V$ et $E_a = 1.8 V$).

Le voltampérogramme de la réduction de PTMB dopé par I_2 sur une gamme comprise entre -1.8 et 0 V/ECS à une vitesse de balayage de 50 mV/s est présenté dans la figure IV16.

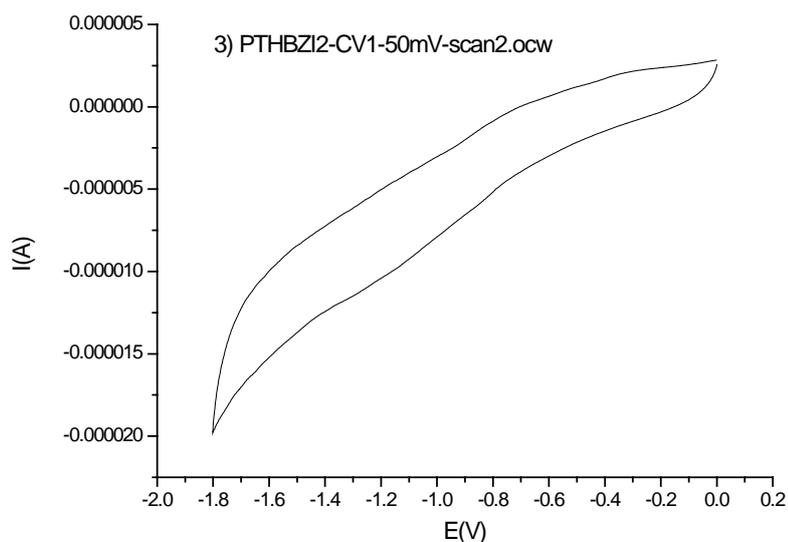


Figure. IV16: Voltamétrie cyclique de PTMB dopé I_2 dans une solution de 10^{-1} M N(Bu)₄BF₄ dans l'acétonitrile, vitesse de balayage 50 mV/ ($E_c = -1.8$ V et $E_a = 0$ V).

A partir des voltampérogrammes présentés dans les figures IV15 et IV.16 on peut déterminer les potentiels d'oxydation (E_{Ox}) et de réduction (E_{Red}) qui permettent par la suite d'obtenir les valeurs de l'HOMO et du LUMO

Dont: $E_{HOMO} = -e(E_p + 4.4)$ et $E_{LUMO} = -e(E_n + 4.4)$ [HOMO = -5 eV et LUMO = -2.775].

$E_{g_{CV}} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$, ce qui donne : $E_{g_{CV}} = -2.775 - (-5)$.

D'après ces résultats l'énergie gap est de l'ordre de **2.225 eV**.

IV.C.7 .Résultats et discussion

Les courbes CV des trois polymères PTMB, PTMB dopé FeCl₃ et PTMB dopé I_2 sont similaires à la fois par leur aspect et par leur potentiel redox. Les courbes courant-tension des polymères dopés s'élargissent par rapport à celui de PTMB ils montrent que l'intensité du courant est de $0,125 \cdot 10^{-2}$ A pour le polymère PTMB non dopé mais elle passe pour le PTMB dopé FeCl₃ à $0,175 \cdot 10^{-2}$ A. et pour le PTMB dopé I_2 , elle est de $0,225 \cdot 10^{-2}$ A. La présence de dopage en matériau diminue la résistance du système d'où il résulte une augmentation du courant et un élargissement du pic. Les données de CV sont rassemblées dans le tableau IV.1 en même temps que la bande interdite optique ($E_{g_{OPT}}$) pour des échantillons obtenus à partir des courbes d'absorption. Ce tableau montre que les énergies de gap déterminés par la voltamétrie cyclique des trois matériaux PTMB (2,48 eV), de

PTMB dopé I₂ (2,225 eV) et de PTMB dopé FeCl₃ (1,5 eV) diminues avec le dopage par les agents oxydants en fonction de leurs potentiels d'oxydations .

Polymère	E _{ox} (V)	HOMO(eV)	E _{red} (V)	LUMO (V)	E _g ^{CV} (eV)	E _g ^{OPT} (eV)
PTMB H+	0,8	-5,2	-1,687	-2,713	2,487	1,7
PTMB/FeCl ₃	0,125	-4,525	-1,375	-3,025	1,5	1,54
PTMB/ I ₂	0,6	-5	-1,625	-2,775	2,225	1,55

Tableau V.1 : les valeurs des E_g^{CV} et E_g^{OPT} des polymères PTMB, PTMB dopé FeCl₃, PTMB dopé I₂

L'énergie du gap optique pour le polymère non dopé est de l'ordre 2,48 eV diminue a 2,22 eV pour le polymère dopé avec I₂ et jusqu'à 1,5 eV pour le polymère dopé avec FeCl₃. Les valeurs des énergies de gap obtenues à partir de données électrochimiques sont supérieures à celles calculées à partir des spectre d'absorption UV / Vis.

IV.C.8. Etude des propriétés électrique par impédance complexe :

Les mesures électriques ont été réalisées dans la plage de température de 303 à 383 K par la méthode d'impédance complexe. La conductivité électrique (σ) du polymère a été estimée en utilisant la relation.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{K_b T}\right). \quad (V-1)$$

La courbes du logarithme de la conductivité électrique (σ) pour le PTMB dopé avec FeCl₃ en fonction de l'inverse de la température mesurée est représentée sur la figure IV17. les températures allant de 303 à 383 K dans la région de fréquence 100 Hz.

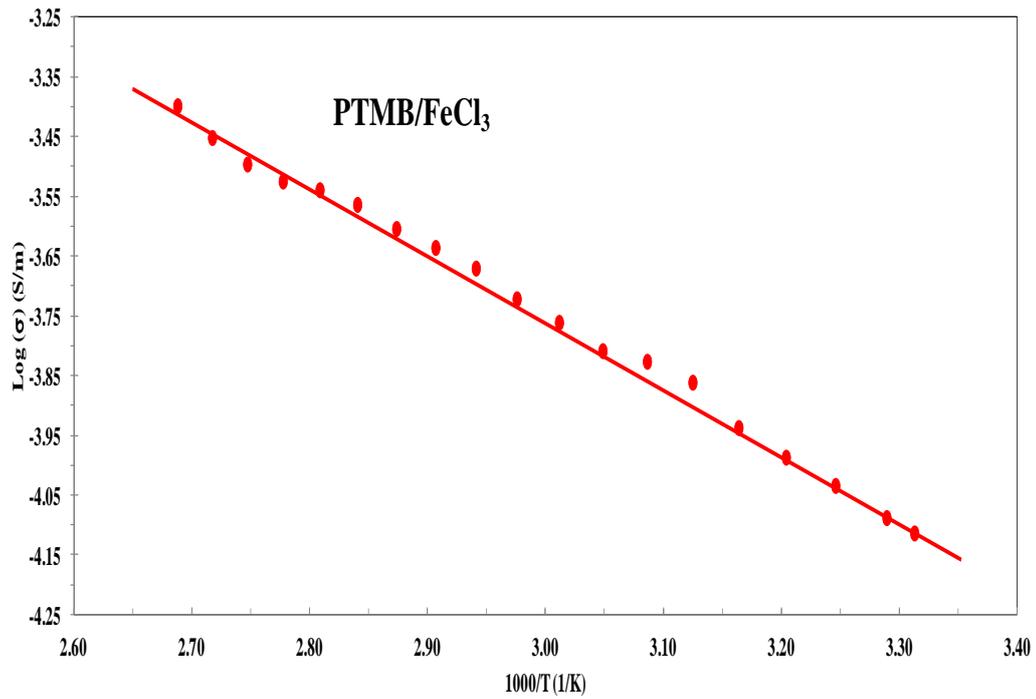


Figure IV.17. Logarithme de la conductivité électrique de PTMB /FeCl₃ en fonction de l'inverse de la température

La courbes du logarithme de la conductivité électrique (σ) pour le PTMB dopé avec I₂ en fonction de l'inverse de la température est représentée sur la figure IV18. les températures allant de 303 à 383 K dans la région de fréquence 100 Hz .

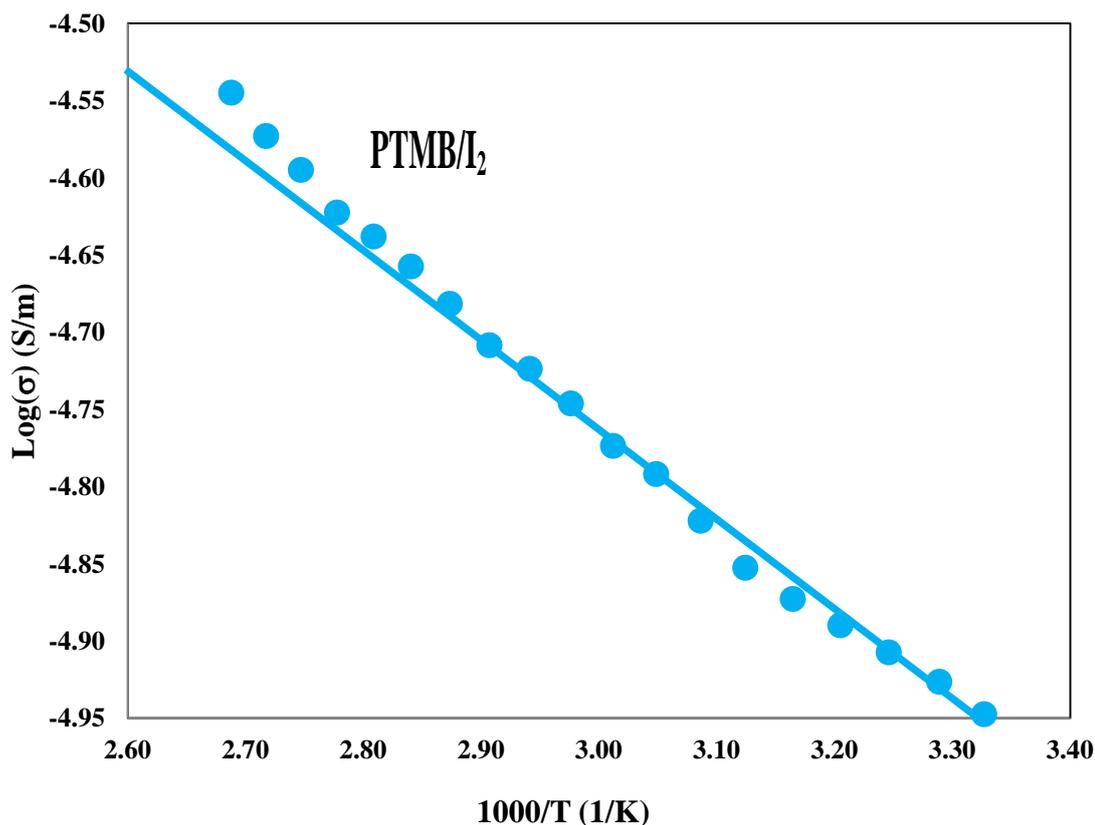


Figure IV.18. Logarithme de la conductivité électrique de PTMB dopé I_2 en fonction de l'inverse de la température

IV.C.9. Résultats et discussions

Il est bien connu que la conductivité complexe dépendante de la fréquence dans le cas de matériaux désordonnés tels que les polymères peut provenir de la polarisation interfaciale au niveau des contacts, des joints de grains et d'autres inhomogénéités présentes dans l'échantillon. La conductivité en courant alternatif des polymères a été modélisée par un réseau résistance-capacité, où les dispersants conducteurs sont représentés comme des résistances et la constante diélectrique de la matrice isolante est représentée par des condensateurs [10].

On peut voir sur la figure IV17 que lorsque la température augmente, le point d'intersection est décalé vers l'origine. En d'autres termes, lorsque la température augmente, l'intersection se déplace vers une fréquence plus élevée. Par conséquent, il est évident que la résistance en masse du polymère diminue avec l'augmentation de la température, ce qui entraîne l'augmentation de la conductivité électrique à des températures plus élevées. L'augmentation de la conductivité avec l'augmentation de la température est la caractéristique du

«comportement thermiquement activé» en raison de l'efficacité accrue du transfert de charge entre les chaînes de polymère.

Les valeurs de conductivité électrique mesurées sont présentées dans le tableau IV.2, pour trois échantillons (PTMB non dopé , PTMB dopé FeCl_3 et PTMB dopé I_2).

Polymère	Conductivité σ (S m^{-1}) at 300K	Energie d'activation E_a (eV)
PTMB H+	$2,85 \cdot 10^{-5}$	0,21
PTMB/ I_2	$1,55 \cdot 10^{-4}$	0,095
PTMB/ FeCl_3	$5,5 \cdot 10^{-4}$	0,06

Tableau V.2: Les propriétés électriques de PTMB, PTMB dopé FeCl_3 et PTMB dopé I_2 .

Les courbes du logarithme de la conductivité électrique (σ) pour les polymères (PTMB , PTMB dopé avec FeCl_3 et PTMB dopé avec I_2) en fonction de l'inverse de la température est représentée sur la figure V19, les températures de 303 à 383 K dans la fréquence 100 Hz.

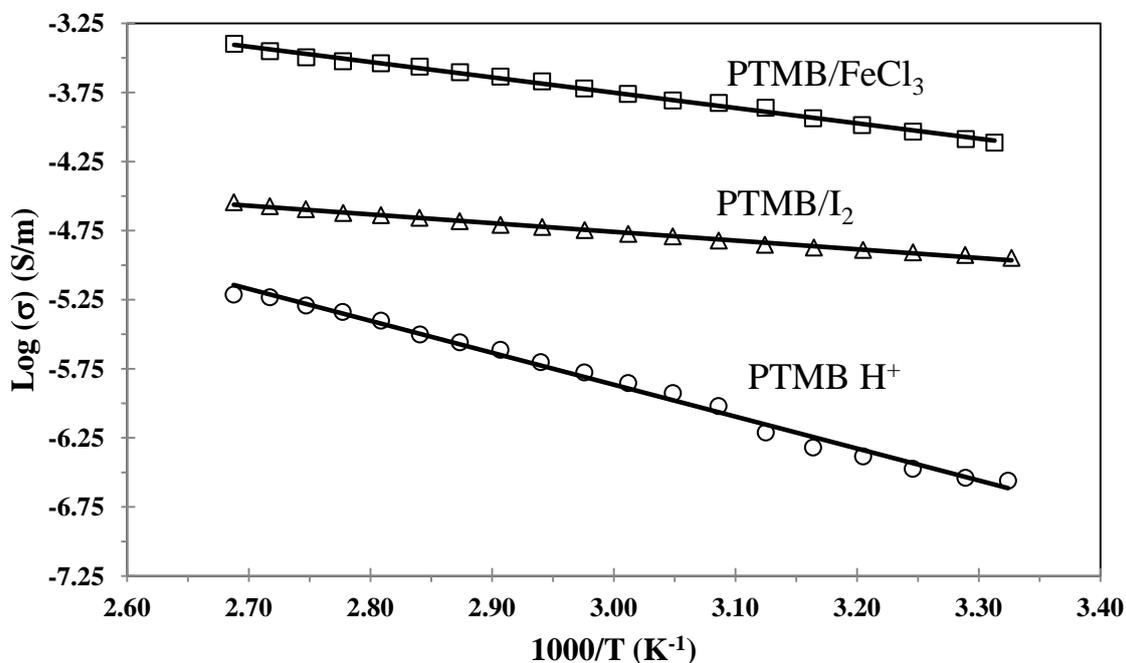


Figure IV19: Le logarithme de la conductivité électrique de (PTMB , PTMB/ FeCl_3 et PTMB / I_2) en fonction de l'inverse de la température

la valeur de la conductivité électrique (σ) augmente avec la température, et obéissant à la relation d'Arrhénius (V1). On remarque une augmentation de la conductivité avec le dopage de $2,85 \cdot 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$ pour PTMB à $1,55 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ pour PTMB dopé I_2 , jusqu'à $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ pour PTMB dopé FeCl_3 .

IV.D.Conclusion

L'étude de l'évolution du gap optique du poly(m-aminophénol) synthétisé montre que le polymère avait un gap de l'ordre de 2,7 eV, puis il passe à 3,6 eV lors d'un dopage par un agent réducteur FeCl_2 , ensuite le gap diminue suite au dopage par des oxydants, avec l'iode de l'ordre de 2,34 eV et avec FeCl_3 le gap optique est de 2,36 eV.

L'étude du dopage des échantillons de polymères de PTMB et les polymères dopés avec FeCl_3 et I_2 montre que l'énergie du gap optique pour le polymère non dopé est de l'ordre 1,7 eV diminue à 1,55 eV pour le polymère dopé FeCl_3 avec et diminue jusqu'à 1,54 eV pour le polymère dopé avec I_2 . Les valeurs des énergies de gap obtenues à partir de données électrochimiques par voltamétrie cyclique (PTMB (2,48 eV), PTMB dopé FeCl_3 (1,5 eV), et PTMB dopé I_2 (2,22 eV)) sont supérieures à celles calculées à partir des spectres d'absorption UV/Vis. Les copolymères dopés peuvent avoir une conductivité électrique avantageuse qui peut être améliorée après dopage avec des agents oxydants tel que le FeCl_3 et I_2 , de $2,85 \cdot 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$ pour le PTMB non dopé à $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$ pour PTMB dopé I_2 , jusqu'à $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ pour PTMB dopé FeCl_3 .

La stabilité thermique des PTMB augmente avec le dopage avec des agents FeCl_3 et I_2 . L'analyse par DRX montre que les polymères dopés présentent un comportement amorphe avec une diminution de l'intensité du large pic caractéristique.

Références bibliographiques

- [1]. Chiang, C. K. et al. Conducting polymers: Halogen doped polyacetylene. *J. Chem. Phys.* **69**, 5098–5104 (1978).
- [2]. Shirakawa, H., Zhang, Y.-X., Okuda, T., Sakamaki, K. & Akagi, K. Various factors affecting the synthesis of highly conducting polyacetylene. *Synth. Met.* **65**, 93–101 (1994).
- [3]. Heeger, A. J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials†. *J. Phys. Chem. B* **105**, 8475–8491 (2001).
- [4] Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger, Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers, *Synth. Met.*, 48, (1992)91.
- [5]. Nicolas Drolet, Mémoire de maître des sciences (M. Sc) Université de LAVAL (2001).
- [6]N.Colaneri, M.Kobayashi, A.J. Heeger, *Synthetic Metals* 14, 45 (1986)
- [8].N. Gupta, D. Kumar and S. K. Tomar, *International Journal of Materials and Chemistry* 2(2), 79 (2012).
- [9] L. K. Mukhamed, V. K. Dmitry, Y. F. Ying, Y. X. Zhi, H. G. Yan, S. K. Vitaly, R. k. Alexei, *Chinese. J. Polym. Sci.* 32, 844-853 (2014)
- [10]Ramesh Patil, A. S. Roy, K. R. Anilkumar, K. M. Jadhav, and Shrikant Ekhelikar, “Dielectric relaxation and ac conductivity of polyaniline-zinc ferrite composite,” *Composites B*, vol. 43, no. 8, pp. 3406–3411, 2012.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux réalisés au cours de cette thèse étaient orientés vers l'élaboration de matériaux semi-conducteurs à base de polymères conjugués solubles, dérivés de polyaniline et polythiophène. Notre choix s'est préférentiellement porté sur ces polymères conducteurs en raison des multiples avantages telle que leur facilité de synthèse, leurs stabilités et leurs intéressantes propriétés électriques, et optiques, Cependant ces polymères sont insolubles dans la majorité des solvants et infusibles. afin de remédier à ces problèmes d'insolubilité reliés à la forte rigidité de ces polymères, on a synthétisé deux matériaux, le premier est le poly(m-aminophénol) portant un substituant -OH en position 3 sur la chaîne principale de l'aniline ce qui a permis de dissoudre ce dérivé de la polyaniline dans plusieurs solvants organiques, le deuxième matériau est un copolymère à base de polythiophène le poly(thiophene-co-4-methoxybenzaldehyde) PTMB. La synthèse de poly(m-aminophénol) a été effectuée par voie chimique analogue à celle de la préparation de son polymère parent le polyaniline émeraldine sel, par oxydation avec le persulfate d'ammonium en présence de H_2SO_4 . Le copolymère PTMB synthétisé à partir du thiophène et p-méthoxybenzaldehyde par en présence d'acide sulfurique est soluble dans le dichlorométhane. Des caractérisations par des méthodes spectroscopiques d'analyse (UV, IR et RMN DRX) a été menée pour identifier les fonctions principales des polymère synthétisés, leurs caractérisation à donner des résultats en accord avec celles obtenus dans la littérature et en accord avec les structures proposés de ces polymères. Les résultats obtenus des énergies de gap optique montrent que le polymère poly(m-aminophénol) PMAP a un gap de l'ordre de 2,75 eV, augmente avec le dopage d'un agent réducteur tel que le $FeCl_2$ (3,6 eV), et diminue avec le dopage par les agents oxydants tel que $FeCl_3$ (2,36eV), et I_2 (2,34eV).

L'étude du dopage des échantillons de polymères de PTMB et les polymères dopé avec $FeCl_3$ et I_2 montre que L'énergie du gap optique pour le polymère non dopé est de l'ordre 1,7 eV diminue à 1,55 eV pour le polymère dopé $FeCl_3$ avec et diminue jusqu'à 1,54 eV pour le polymère dopé avec I_2 . Les valeurs des énergies de gap obtenues à partir de données électrochimiques par voltamétrie cyclique (PTMB(2,48eV), PTMB dopé $FeCl_3$ (1,5 eV), et PTMB dopé I_2 (2,22 eV)) sont supérieures à celles calculées à partir des spectre d'absorption UV/Vis. Les copolymères dopés peuvent avoir une conductivité électrique avantageuse qui peut être améliorée après dopage avec des agents oxydants tel que le $FeCl_3$ et

I_2 , de $2,85 \cdot 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$ pour le PTMB non dopé à $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$ pour PTMB dopé I_2 , jusqu'à $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ pour PTMB dopé FeCl_3 .

La stabilité thermique des PTMB augmente avec le dopage avec des agents FeCl_3 et I_2 . L'analyse par DRX montre que les polymères dopés présentent un comportement amorphe avec des diminution de intensité du large pic caractéristique. Comme perspectives, nous pensons à étudier l'effet de solvant sur le dopage chimiques des polymères conjugués, ainsi que l'effet des substituants des benzaldéhydes.